



**HAL**  
open science

# Étude du renforcement et de la propagation d'entaille dans les élastomères renforcés

Brice Gabrielle

► **To cite this version:**

Brice Gabrielle. Étude du renforcement et de la propagation d'entaille dans les élastomères renforcés. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10002 . tel-00736529

**HAL Id: tel-00736529**

**<https://theses.hal.science/tel-00736529>**

Submitted on 28 Sep 2012

**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° 2-2010

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE  
MATERIAUX

DIPLOME DE DOCTORAT  
(arrêté du 7 Aout 2006)

**Etude du renforcement et de la résistance à la propagation  
d'entaille dans les élastomères renforcés**

soutenue publiquement le 21 Janvier 2010

par

Brice GABRIELLE

Devant la commission d'examen

M. Gérard VIGIER	Président
M. François LEQUEUX	Rapporteur
M. Ken SEKIMOTO	Rapporteur
M. Pierre-Antoine ALBOUY	Examineur
M. Mathias BRIEU	Examineur
M. Loïc VANEL	Examineur
M. Paul SOTTA	Directeur de Thèse
M. Laurent GUY	Examineur



## Remerciements

Je tiens à remercier ici ceux et celles qui ont permis cette thèse, des manips jusqu'à la soutenance.

En premier lieu, je souhaite remercier M. Ludovic ODONI et M. Didier LONG qui ont permis que ce travail soit effectué au laboratoire des polymères et matériaux avancés à Saint Fons. Je tiens également à remercier M. Laurent Guy, de l'entreprise Rhodia, pour les échanges scientifiques que nous avons pu avoir tout au long de ce projet.

Un grand merci à M. François LEQUEUX et Ken SEKIMOTO d'avoir accepté de rapporter ce travail. à M. Gérard VIGIER et M. Mathias BRIEU d'avoir pris part à mon jury de thèse.

Une partie importante de ce travail a nécessité d'utiliser la diffraction des rayons X : mes remerciements vont à l'équipe rayons X du LPS pour m'avoir accueilli, et en particulier à Pierre Antoine Albouy, qui a su me communiquer ses compétences et son enthousiasme débordant pour cette technique.

Les échantillons nécessaires à ce travail ont été préparés au laboratoire caoutchouc. Il me tient à cœur de remercier Corinne, Alain, Nicolas, Jef et Benoit pour leur accueil chaleureux. Et plus particulièrement, Benoit pour la fabrication et la caractérisation des échantillons

Je tiens en outre à remercier Fred et Hélène pour leur accueil au laboratoire d'essais mécaniques, leur aide précieuse pour monter mes manips et les bons moments passés ensemble. Merci à Joelle, Remi, Magalie et Olivier, pour leur assistance en microscopie électronique à balayage

Mes remerciements vont également à Loic VANEL, pour avoir coencadré ma thèse,

Je ne peux pas oublier Elodie et Elian, les thésards de la première heure avec qui j'ai partagé ces trois années au laboratoire. Je pense aussi aux nouveaux thésards à qui je souhaite bon courage.

A Sandrine, Léo, Vincent, Sylvie, je veux dire un grand merci pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir au cours des pauses cafés.

Enfin, il me sera difficile de remercier suffisamment Paul SOTTA, mon directeur de thèse, pour sa très grande disponibilité, son acharnement à rendre mes présentations claires et compréhensibles, et ses nombreux conseils.

Un remerciement très spécial pour la fin, à tous mes camarades de promotion de l'ESPCI, également thésards, pour les partages des réussites et des échecs dans nos thèses ; à ma famille pour leur soutien, et à Lise ma charmante épouse.



**Thèse soutenue devant l'Université Claude Bernard Lyon I**  
**Par Monsieur Brice Gabrielle**  
**Date de soutenance : 21 janvier 2010**

**Etude du renforcement et de la propagation d'entaille dans les élastomères renforcés.**

**Résumé**

Cette thèse a porté sur l'étude de la résistance à la déchirure des élastomères renforcés. Elle se situe dans le contexte plus général d'étude de la durabilité des élastomères renforcés, et en particulier du caoutchouc naturel renforcé par de la silice, dans différentes conditions d'usage : usure de la bande de roulement des pneus, usure/fatigue/résistance à la déchirure des flancs des pneus, etc. Les mécanismes mis en œuvre lors de l'usure et de la fatigue sont très complexes et nécessitent une approche en plusieurs étapes. Cette thèse représente une étape, dans laquelle on s'est focalisé sur la compréhension des facteurs qui déterminent les propriétés ultimes (résistance à la rupture, résistance à la propagation d'entaille) d'échantillons d'élastomères renforcés en traction simple.

Les élastomères renforcés sont des matériaux très complexes, constitués d'une matrice élastomère dans laquelle sont dispersées des particules ou agrégats renforçants, de taille submicrométrique, appelés charges.

L'ajout de charges renforçantes améliore considérablement les propriétés d'usage, en particulier les propriétés ultimes. En termes de propriétés physiques et mécaniques, des propriétés qualitativement différentes de celles de la matrice pure apparaissent : module complexe dépendant de la température, forts effets non linéaires (effet Payne), forte dissipation, effets d'hystérèse et de recouvrance (effet Mullins). Les paramètres du matériau ayant une influence sur les propriétés sont : la nature de la matrice élastomère (caoutchouc naturel ou synthétique), la nature des charges renforçantes (noir de carbone ou silice), leur fraction volumique, leur état de dispersion dans le matériau, et enfin la nature et/ou la force des interactions aux interfaces charge/matrice. Dans le cas de la silice, les interactions sont contrôlées par des agents d'interface (couplage/recouvrement).

Nous présentons une étude expérimentale de la résistance à la rupture et à la déchirure d'échantillons en traction simple.

Nous présentons d'abord les différents systèmes que nous avons élaborés et la caractérisation de leurs propriétés mécaniques aux différentes amplitudes de déformation. Nous avons procédé à des comparaisons systématiques des propriétés, de façon à clarifier le rôle des différents paramètres.

Le caoutchouc naturel a la particularité de cristalliser sous traction. Ce phénomène est très sensible aux différentes formulations et a un effet très important sur les propriétés mécaniques et ultimes du matériaux. Nous avons donc mesuré quantitativement la cristallisation induite au cours de cycles de traction et jusqu'à la rupture, dans chacune des formulations. Cela a permis de mettre en évidence l'influence du type de charge, de la fraction volumique de charge, et le rôle de l'interface charge matrice. Nous montrons que le taux de cristallisation à la rupture est toujours de l'ordre de 13%. Dans le cas de la silice, la présence ou non de couplages covalents entre charges et matrice élastomère n'a pas d'effet sur la cristallisation, bien qu'ils aient un effet important sur les propriétés mécaniques.

Nous avons ensuite étudié le comportement en traction simple d'échantillons pré-entaillés. Dans une approche macroscopique, nous relierons la propriété ultime (énergie stockée à la rupture) aux différents modes de propagation de l'entaille. Nous étudions l'effet de la vitesse de traction et de la température.

Nous montrons que la plus grande résistance à la propagation d'entaille du caoutchouc naturel renforcé est corrélée à la présence d'instabilités spectaculaires de la direction de propagation (phénomène de rotation d'entaille). La présence des rotations est spécifique aux échantillons de caoutchouc naturel renforcé et pré-entaillé. Les mécanismes physiques à l'origine de la rotation d'entaille ne sont pas bien compris. La combinaison de la cristallisation induite et de la présence des charges induit dans le matériau une très grande anisotropie qui pourrait être à l'origine des rotations. Nous avons identifié un paramètre important qui est la longueur totale des rotations. Nous décrivons la dynamique de propagation des rotations à différentes échelles, le lien entre l'épaisseur des rotations et les propriétés intrinsèques du matériau.

**Mots clés :** Elastomères renforcés, polymères nanocomposites, déchirure, rupture

**Thèse soutenue devant l'Université Claude Bernard Lyon I**  
**Par Monsieur Brice Gabrielle**  
**Date de soutenance : 21 janvier 2010**

**Reinforcement and tear propagation in reinforced elastomers**

**Summary**

The subject of this PhD thesis is the resistance to tear of reinforced elastomers. The general context of this work is related to the performances of reinforced elastomers, specifically silica reinforced natural rubber, as regards various usage properties: wear of tyre tread, fatigue and tear resistance of tyre flanks, etc. Wear and fatigue mechanisms are very complex. This PhD thesis is a first step towards understanding these mechanisms. We focussed on the parameters which control ultimate properties (resistance to failure, resistance to tear propagation) of uniaxially stretched samples.

Reinforced elastomers are nanocomposite materials made of an elastomer matrix in which submicrometric filler particles or aggregates are dispersed. Adding fillers considerably enhances usage properties, specifically ultimate properties. Mechanical and physical properties qualitatively different from those of the pure elastomer matrix are induced: a strongly temperature dependent complex modulus, strong non linear effects (Payne effect), large dissipation, hysteresis, plasticity and long time recovery (Mullins effect). The material parameters which have an influence on the properties are: the nature of the elastomer matrix (natural or synthetic rubber) and of the reinforcing fillers (carbon black or silica), the volume fraction and dispersion state of the fillers, the nature and strength of interactions at filler-matrix interfaces.

This work is an experimental study of the resistance to failure and to tearing of uniaxially stretched samples.

The various systems which have been studied are presented first. Their mechanical properties have been characterized in the various regimes of strain amplitude. The various samples have been compared systematically in order to clarify the effect of the various material parameters.

Natural rubber crystallizes under strain. This phenomenon is very sensitive to the formulation of the various materials and has a tremendous effect on mechanical and ultimate properties. Thus, we have measured quantitatively the amount of crystallinity induced as a function of the applied strain during elongation cycles and up to sample failure. The influence of the nature and volume fraction of the fillers and of the matrix-filler interfaces has been studied. The crystallinity is close to 13% in all studied materials. In samples filled with silica, the nature of the filler-matrix interactions (covalent coupling vs no coupling) has very little influence on crystallization, whereas it modifies strongly the mechanical properties.

Then we have studied the resistance to failure of uniaxially stretched pre-notched test samples. Within a macroscopic approach, we have related the ultimate property (energy density at break) to the various tear propagation modes which are observed. We have studied the effect of temperature and drawing speed.

It has been shown that the higher resistance to failure of reinforced natural rubber is related to the appearance of spectacular instabilities of the propagation direction (the so-called 'tear rotation'). The appearance of tear rotation is specific to pre-notched reinforced natural rubber samples. The physical mechanisms responsible for tear rotation are not yet fully understood. The combination of reinforcement due to fillers and of strain-induced crystallization may lead to a strong anisotropy of the elastic material constant of the material in front of the tear tip, and this might be the driving force for tear rotation. The rotation length has been identified as an important parameter which correlates well to the ultimate properties. The tear propagation is described at various scales. The typical length scales associated to tear rotation which are observed have been related to the material properties.

**Key words:** reinforced elastomers, polymer nanocomposites, tear, resistance to failure

# *Table des matières*

<b><i>I. Introduction générale</i></b> .....	<b>9</b>
1. Le pneu.....	11
2. Une révolution technologique.....	12
3. Les enjeux pour Rhodia.....	12
4. Les objectifs de cette étude .....	13
<b><i>II. Le renfort des élastomères : état de l'art</i></b> .....	<b>15</b>
1. Quelques notions sur les polymères .....	17
2. Le module élastique .....	18
3. L'élasticité des élastomères.....	19
4. Les systèmes de renfort.....	27
5. Propriétés physiques des élastomères renforcés .....	29
6. Modélisation du renfort.....	32
7. Conclusion.....	35
<b><i>III. Propagation de fissure : état de l'art</i></b> .....	<b>39</b>
1. Introduction. ....	41
2. Les différents modes de propagation. ....	44
3. Influence des paramètres de formulation sur la propagation de fissure. ....	48
4. La propagation de fissure en fatigue.....	49
5. Etude locale du fond d'entaille. ....	50
6. Conclusion.....	55
<b><i>IV. Les matériaux d'étude</i></b> .....	<b>59</b>
1. Le choix des matériaux .....	61
2. Les réactifs .....	61
3. Les formulations .....	68
4. Synthèse.....	72
5. Caractérisations .....	76



## ***V. Etude de la cristallisation induite..... 83***

1. Introduction .....	85
2. Etat de l'art .....	85
3. Génération de rayon X .....	91
4. Absorption des rayons X .....	91
5. Principe de la diffraction des rayons X.....	92
6. L'expérience de diffraction.....	96
7. La cristallisation induite dans le caoutchouc naturel pur .....	103
8. Effet du type de charge sur la cristallisation induite .....	106
9. Effet du taux de charge sur la cristallisation induite.....	112
10. Effet de l'agent de couplage sur la cristallisation induite.....	116
11. Orientation des cristallites .....	118
12. Organisation cristalline .....	121
13. Conclusion.....	122

## ***VI. Etude du renfort..... 127***

1. Introduction .....	129
2. Effet de l'ajout de charge sur la température de transition vitreuse : module dans le régime linéaire. ....	129
3. Effet Payne .....	132
4. Allure des courbes aux grandes déformations .....	136
5. Propriétés ultimes .....	147
6. Conclusion.....	150

## ***VII. Propagation de fissure..... 153***

1. Introduction .....	155
2. Protocole expérimental .....	155
3. Influence de la profondeur d'entaille .....	158
4. Influence de la température.....	163
5. Influence de la vitesse de déformation .....	166
6. Description du mode de propagation .....	169
7. Description du faciès de rupture .....	171
8. Protocole expérimental de caractérisation des rotations.....	172
9. Etude de la dynamique de propagation des rotations .....	174

10. Caractérisation microscopique in situ du fond d'entaille.....	182
11. Caractérisation des rotations.....	188
12. L'origine des rotations.....	192
13. Discussion.....	196
14. Conclusion.....	198

***VIII. Conclusion Générale ..... 201***

***IX. Annexe..... 203***

1. Annexe1 : Mesure de la dispersion.....	204
Annexe 2 : Résultats des tests caractéristiques des formulations .....	209
Annexe3 : Montages pour la mesure de la cristallisation induite .....	216



# **I. Introduction générale**



## 1. Le pneu

L'apparition de la roue il y a 5 000 ans en Mésopotamie a révolutionné le transport des objets et des hommes. En effet ces derniers ont pu transporter plus d'objets sur une plus grande distance. Il a fallu ensuite attendre deux mille ans avant d'avoir une seconde révolution : l'avènement de la roue vide et des premiers rayons. Cette innovation a permis de considérablement alléger les roues, conduisant à une augmentation des masses transportées. Depuis, la roue n'a connu que de légères évolutions.

La découverte par hasard de la vulcanisation du caoutchouc par Goodyear (1840), puis la création du premier pneu ont engendré une nouvelle révolution de la roue. En effet le pneu a permis d'améliorer de manière considérable les rendements énergétiques pour le transport de la matière. Parallèlement au développement du pneu, on a assisté à une amélioration des voies de circulation avec l'utilisation du goudron pour les routes. Du simple morceau de caoutchouc vulcanisé le pneu est devenu aujourd'hui un objet de très haute technologie, composé d'un empilement de couches variées comme le montre la Figure I-1. La composition de chaque partie du pneu est différente car les contraintes auxquelles chacune est soumise ne sont pas les mêmes.

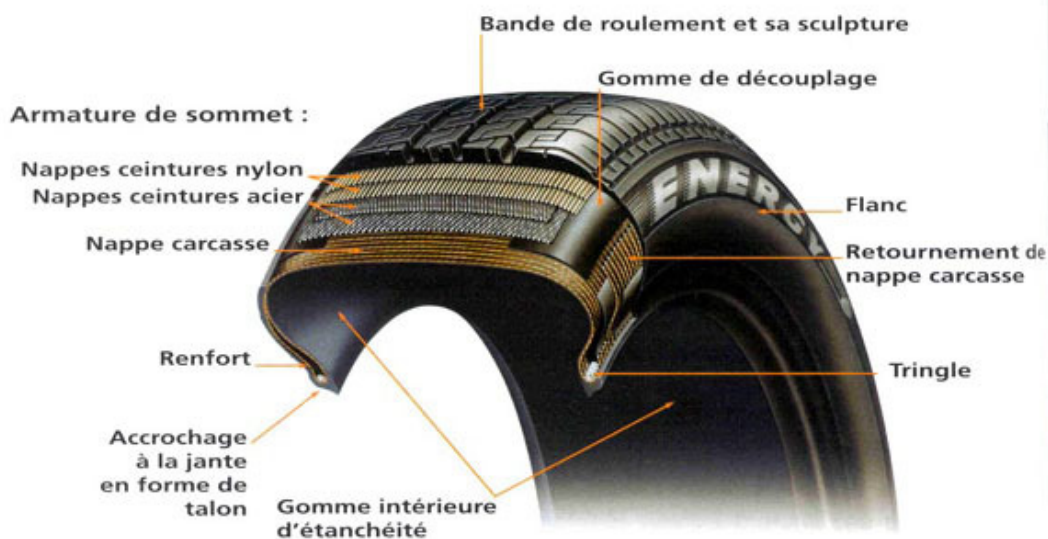


Figure I-1 : Structure d'un pneu[1].

Des armatures métalliques, noyées dans la gomme, assurent la forme du pneu et lui confèrent une certaine rigidité même en cas de crevaison. Une couche de gomme recouvre la paroi interne du pneu ; la principale spécificité de cette paroi, en plus de son élasticité, est son étanchéité vis-à-vis de l'air. En effet une mauvaise étanchéité pourrait induire un dégonflement du pneu.

Le caoutchouc est également présent sur les flancs du pneu : cette partie là, doit résister à l'oxydation et aux attaques acides liées aux pollutions.

Enfin on retrouve du caoutchouc sur la bande de roulement du pneumatique. C'est la partie qui sera en contact avec le sol et subira de l'usure.

Il existe autant de compositions de pneumatiques qu'il existe d'applications : pneu d'été et pneu neige de véhicule léger, pneu de formule 1, pneu de camion, pneu d'avion, etc...

## 2. Une révolution technologique

Depuis plusieurs années, la croissance du marché de l'automobile diminue. Conjointement au marché de l'automobile, le marché du pneu observe un ralentissement, ce qui pousse les constructeurs à innover. La prise de conscience des problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique, ainsi que les directives européennes qui y sont associées poussent les industriels à diminuer le rejet de dioxyde de carbone des véhicules. Pour ce faire, plusieurs voies sont possibles pour les constructeurs automobiles : amélioration du rendement énergétique du moteur, piégeage des gaz à effet de serre avec l'ajout d'un pot catalytique, diminution du poids de la voiture, qui permet une diminution de la consommation d'essence, ou encore diminution de la résistance au roulement. La diminution de la résistance au roulement est directement liée aux propriétés des pneus. Ceux-ci sont donc également un levier pour diminuer la consommation d'essence, et la modification de la composition des pneus a déjà permis de diminuer la résistance au roulement.

En effet dans les années 90, Michelin a provoqué une révolution en mettant sur le marché les « pneus verts », des pneus permettant de diminuer la consommation d'essence.

L'innovation ayant permis la création de cette nouvelle génération de pneu est la substitution du noir de carbone par de la silice hautement dispersée, l'utilisation d'un élastomère spécifique, et l'ajout d'un agent de couplage (silane soufré), dans la bande de roulement du pneu. En effet l'ajout de silice améliore les propriétés du pneu. Elle diminue la résistance au roulement, ce qui permet de diminuer la consommation d'essence, mais elle permet également d'avoir une meilleure adhérence sur sol humide et une meilleure résistance à l'usure. Le pneu pour véhicule léger renforcé avec de la silice est vraiment plus performant dans tous les domaines comme indiqué sur la Figure I-2.

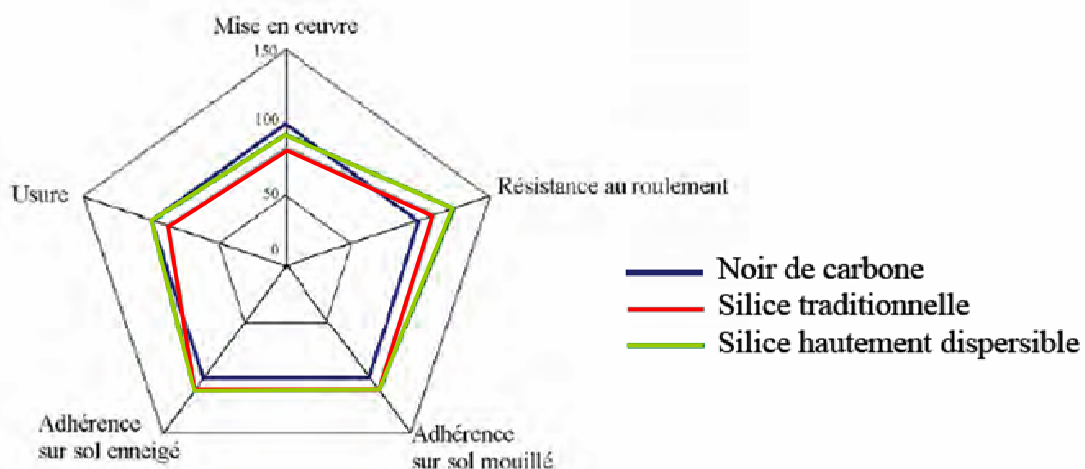


Figure I-2 : Comparaison des courbes de performance d'un système de renfort à base de noir de carbone et de deux systèmes de renfort à base de la silice. Le noir de carbone est pris comme référence d'indice 100.

## 3. Les enjeux pour Rhodia

La filiale Silcéa du groupe Rhodia produit de la silice ; son objectif est donc de placer la silice sur le marché du pneumatique. La silice est présente sur une très grande partie du pneu pour véhicule léger. En revanche elle n'est toujours pas présente sur le marché des pneus de camion ou des pneus de véhicule de chantier. Les pneus de véhicule de chantier ou de camion sont principalement constitués de caoutchouc naturel contrairement aux pneus de véhicules légers qui sont fabriqués avec des mélanges de caoutchouc synthétique. Le marché des pneus pour véhicule industriel est considérable : 89 millions de pneus vendu dans le monde en 2001.

Malheureusement, la silice, bien qu'aussi performante que le noir de carbone sur de nombreuses propriétés, montre une faiblesse quant à la résistance à l'usure. La compréhension des mécanismes de renfort et d'usure est donc un axe important de recherche.

L'usure des pneumatiques est très variable et dépend non seulement du type de conduite adoptée par le chauffeur mais aussi du revêtement sur lequel il roule. On distingue ainsi quatre types d'usure. Un critère pour définir les différents types d'usure est le nombre de kilomètres parcourus par le pneu[2,3] : l'usure très douce (plus de 90 000 km) et l'usure douce (entre 60 000 et 90 000 km) qui correspondent à l'usure d'un pneu sur autoroute, c'est-à-dire sur une chaussée de bonne qualité peu abîmée, avec peu de séquences de freinage de démarrage et de virage serré. L'usure modérée (entre 30 000 et 60 000 km) est l'usure d'un pneu en circulation urbaine. Et l'usure sévère (moins de 30 000 km) qui est l'usure d'un pneu sur un chemin de terre. C'est typiquement l'usure subie par les véhicules de chantiers. Les mécanismes d'usure varient donc selon le type d'usure auquel le pneu sera soumis.

### **4. Les objectifs de cette étude**

Le problème des mécanismes d'usure et des mécanismes de renforcement qui interviennent au cours des sollicitations du pneu est complexe. Il a donc été décidé de l'aborder en plusieurs étapes. La première consiste à **identifier les mécanismes de renfort** qui interviennent et à **comprendre les mécanismes mis en en jeu dans la propagation de fissure**. En effet, le matériau s'use s'il perd de la matière. La perte de matière est nécessairement liée à une propagation de fissure, celle-ci pouvant avoir lieu à l'échelle du micron jusqu'à l'échelle du centimètre.

Tout d'abord, nous ferons un état de l'art des connaissances sur le renfort des élastomères et sur la propagation de fissure dans les élastomères, nous présenterons les principaux résultats obtenus.

Le caoutchouc naturel a la particularité de cristalliser lorsqu'il est soumis à une certaine déformation. Le phénomène de cristallisation induite modifie fortement ses propriétés mécaniques et fait donc l'objet d'une étude par diffraction des rayons X. Nous ferons un parallèle entre les propriétés de renforcement et la cristallisation induite, afin notamment de voir si les différences de comportement observées entre les systèmes de renfort à base de silice et de noir de carbone sont liées à la cristallisation induite.

Dans un troisième temps, nous comparerons les mécanismes de renforcement de la silice et du noir de carbone, sur deux matrices : le caoutchouc synthétique (SBR) et le caoutchouc naturel (NR). Le renforcement sera étudié principalement grâce à des essais de traction.

Dans un quatrième temps, nous étudierons la propagation de fissure dans les matériaux de la première partie afin d'identifier les mécanismes élémentaires qui interviennent et de pouvoir les modéliser dans le but d'améliorer les propriétés de résistance à la propagation de fissure des matériaux. La propagation de fissure sera étudiée à l'aide d'essais de traction, combinés avec des observations au microscope électronique à balayage et un suivi vidéo de la propagation de fissure.



Références bibliographiques

1. Michelin, A la découverte de votre pneumatique,
2. G.Pettitet, Usure douce des élastomères chargés réticulés, 2003, présentation
3. GILLES PETITET. *Contribution à la compréhension des mécanismes élémentaires d'usure douce des élastomères chargés réticulés*. Thèse : 2003

## **II. Le renfort des élastomères : état de l'art**

<b><i>Le renfort des élastomères : état de l'art</i></b> .....	<b>15</b>
<b>1. Quelques notions sur les polymères</b> .....	<b>17</b>
<b>2. Le module élastique</b> .....	<b>18</b>
<b>3. L'élasticité des élastomères</b> .....	<b>19</b>
Définition .....	20
Modèles microscopiques de l'élasticité entropique.....	20
Lois de comportement mécanique macroscopique.....	25
Les inhomogénéités de réseau .....	26
<b>4. Les systèmes de renfort</b> .....	<b>27</b>
Les charges.....	27
Les interactions charges/matrice .....	27
<b>5. Propriétés physiques des élastomères renforcés</b> .....	<b>29</b>
L'effet du renfort à faible déformation .....	29
L'effet Payne .....	30
L'effet Mullins.....	31
Les propriétés ultimes .....	31
<b>6. Modélisation du renfort</b> .....	<b>32</b>
<b>7. Conclusion</b> .....	<b>35</b>

### 1. Quelques notions sur les polymères

Un polymère est un matériau constitué de macromolécules. Les macromolécules sont constituées de la répétition d'une ou plusieurs unités de base appelées monomères. On parle souvent de chaîne de monomères.

Il existe des polymères naturels comme l'ADN, le caoutchouc naturel et d'autres synthétiques comme le polyamide, le polyéthylène, *etc...* issus pour une grande majorité de l'industrie pétro-chimique.

La chimie des polymères a connu un essor important dans la seconde partie du XX<sup>ème</sup> siècle. En effet, les polymères possèdent de nombreuses propriétés intéressantes et une mise en œuvre assez simple. Le Tableau 1 présente des ordres de grandeur du module d'Young de différents matériaux (le module d'Young est une grandeur mécanique permettant de quantifier la capacité du matériau à se déformer). On remarque que la gamme de modules d'Young des polymères recouvre celle de nombreux matériaux et atteint des valeurs de module d'Young relativement faible.

matériau	module en GPa
Diamant	1 000
Acier	200
Cuivre	124
Béton	20
Os	20
Bois	10
Polystyrène	3
Caoutchouc	0,7-4
Polyamide + Fibres de verre	7-45
Polymère + Fibres de carbone	70-200

**Tableau 1 : Exemple de valeurs du module d'Young pour différents matériaux.**

Une particularité du module d'Young des polymères est qu'il évolue avec la température, définissant deux types de comportement pour le matériau. La Figure II-1 montre schématiquement l'évolution du module élastique d'un matériau polymère amorphe avec la température. A basse température le polymère présente un module élevé de l'ordre de  $10^9$  Pa. On dit que le polymère est à l'état vitreux : il se comporte comme un solide. Les chaînes sont alors sous forme de pelote, et aucune organisation de la matière n'est visible ; on a un état amorphe semblable à celui observé dans les verres, d'où le nom d'état vitreux. Au delà d'une certaine température on observe une chute brutale du module élastique. Cette température est appelée température de transition vitreuse et est notée Tg. C'est une caractéristique de chaque matériau.

Sur une certaine gamme de température le matériau possède un module élastique à peu près constant de l'ordre de  $10^6$  Pa. On parle alors d'état caoutchoutique. Au delà d'une certaine température on observe une nouvelle diminution du module, qui correspond à l'écoulement du polymère si celui-ci n'est pas réticulé.

La Figure II-1 montre l'évolution du module en fonction du temps. On observe que l'évolution du module avec le temps est de même allure qu'avec la température.

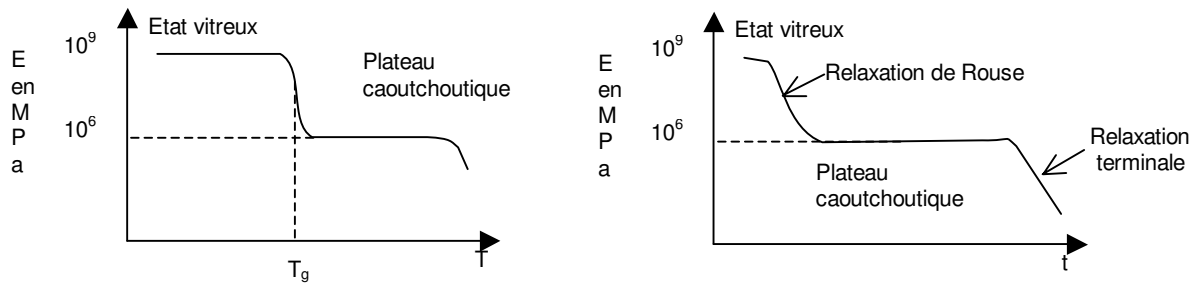


Figure II-1 : Evolution du module avec la température (à gauche) et avec le temps (à droite) pour un matériau polymère.

Il existe une grande variété de familles de polymères ayant des comportements vraiment différents :

- Les semi cristallins : ce sont des polymères qui ont la particularité de cristalliser avant d'atteindre l'état vitreux. Le matériau ne cristallise pas entièrement mais on observe l'apparition de régions cristallines. Les polyamides par exemple présentent cette caractéristique
- Les thermo-durcissants : Ce sont des polymères dont la viscosité augmente avec la température.
- Les élastomères : ce sont des polymères, possédant de longues chaînes, et dont la température de transition vitreuse se situe en dessous de la température ambiante. Le styrène-butadiène ou le caoutchouc naturel sont des élastomères.

## 2. Le module élastique

### Définition

Le module linéaire est le rapport de la contrainte sur la déformation.

$$E = \frac{\sigma}{\lambda - 1} = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} \quad (\text{eq. II-1})$$

Afin de caractériser la non-linéarité des matériaux à grande déformation, on définit de la même manière un module effectif.

$$E = \frac{\sigma}{\lambda - 1} \text{ ou } E = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right|_{\lambda} = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon} \quad (\text{eq. II-2})$$

La réponse mécanique d'un élastomère soumis à une déformation est la superposition de deux contributions[1] : la réponse parfaitement élastique (la réponse instantanée du matériau) qui est non linéaire aux grandes déformations, et une contribution visqueuse. La première contribution est réversible et la dernière est irréversible.

Le module  $E$  rend donc compte de la capacité du matériau à se déformer : plus le module est élevé, plus la contrainte à appliquer devra être importante pour déformer le matériau. Comme le module décrit le comportement du matériau, il sera sensible aux deux contributions de la

réponse mécanique du matériau et en conséquence dépendra de l'étirement (réponse élastique) et de la réponse viscoélastique (qui dépendra de la pulsation).

$$G = G(\lambda, \omega) \quad (\text{eq. II-3})$$

En règle générale, une seule des deux dépendances est étudiée à la fois : soit la dépendance en fréquence soit la dépendance en déformation.

### Mesure du module

Il existe de nombreuses géométries d'éprouvettes et de nombreux types d'essais (traction, cisaillement, torsion, *etc...*) utilisés pour mesurer le module élastique.

Le module est noté soit  $G$  dans le cas d'essais de cisaillement, soit  $E$  s'il est mesuré sur une expérience de traction. Les deux mesures du module décrivent les mêmes phénomènes, et sont liées par le coefficient de Poisson  $\nu$  par la relation suivante:

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (\text{eq. II-4})$$

Dans le cas d'un matériau incompressible,  $\nu=0,5$ , on a alors

$$E = 3G \quad (\text{eq. II-5})$$

La variation du module en fonction du taux de déformation est mesurée en général sur des essais de traction ou de cisaillement simple quasi statique. Et le module est simplement le rapport de la contrainte sur la déformation instantanée.

La dépendance du module vis-à-vis de la pulsation d'excitation est mesurée au cours d'essais dynamiques. L'éprouvette est sollicitée en traction ou en cisaillement, de manière sinusoïdale à un certain taux de déformation. La réponse du matériau est enregistrée et présente un décalage temporel par rapport à la sollicitation. Le module est alors décomposé en deux parties, une partie en phase  $G'$  et une partie en quadrature  $G''$ . La partie en phase est appelée module de conservation élastique et la partie en quadrature, module de perte. Ce dernier traduit le déphasage entre la sollicitation et la réponse du matériau.

$$G(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (\text{eq. II-6})$$

En chargement dynamique, on introduit souvent une nouvelle grandeur, qui permet de rendre compte de la dissipation d'énergie,  $\tan \delta$ , qui est le rapport du module  $G''$  sur le module de conservation  $G'$  :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{eq. II-7})$$

### **3. L'élasticité des élastomères**

### Définition

Les élastomères sont des polymères dont la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) se situe en dessous de la température ambiante. Ils sont appelés indifféremment caoutchouc ou élastomère et sont appréciés pour leur grande capacité à se déformer. Parmi les plus couramment utilisés on trouve le caoutchouc naturel, le poly-isoprène, le SBR (Styrène Butadiène Rubber) et les polyuréthanes. Une fois réticulés (chaînes liées entre elles de façon covalente), ces matériaux possèdent une élasticité permanente.

Les caractéristiques spécifiques des élastomères sont d'une part leur faible module élastique à température ambiante, qui est de l'ordre de 1 MPa, ce qui est très faible comparé au module des polymères à l'état vitreux, qui est de l'ordre de 1 GPa. En revanche le module de compressibilité est de l'ordre du gigapascal. Ensuite les élastomères ont un comportement élastique réversible (ou quasi réversible) jusqu'à plusieurs centaines de pourcentage de déformation. Enfin, contrairement à ce à quoi on s'attendrait, le module augmente avec la température. Une explication à ces phénomènes est apportée par le caractère entropique du matériau.

### Modèles microscopiques de l'élasticité entropique

#### Faibles déformations

une chaîne isolée :

Le caractère élastique des élastomères correspond au fait que le matériau, après avoir été étiré, retrouve sa taille initiale une fois que la contrainte est relâchée. Cette propriété d'élasticité est liée à l'évolution de l'entropie.

Considérons une chaîne de polymère constituée de  $N$  segments de longueur  $a$ . A cause des fluctuations thermiques, la chaîne peut adopter un grand nombre de configurations. On ne peut donc pas définir une configuration de chaîne, mais une probabilité de configuration. On appelle  $P_N(\vec{R})$  la probabilité que l'extrémité d'une chaîne de  $N$  segments se trouve à la position  $\vec{R}$ , en prenant comme référence l'autre extrémité de la chaîne. Le vecteur  $\vec{R}$  est donc le vecteur bout-à-bout de la chaîne.

On considère que la chaîne décrit une marche aléatoire dans les trois dimensions.

A une dimension, dans le cas limite d'un grand nombre de segments,  $P_N(\vec{R})$  tend vers une distribution gaussienne. A trois dimensions, on a alors

$$P_N(\vec{R}) = \left( \frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{3R^2}{2Na^2} \right] \quad (\text{eq. II-8})$$

avec  $\int P_N(\vec{R}) d^3R = 1$

L'entropie associée à une configuration caractérisée par le vecteur bout-à-bout  $\vec{R}$  s'écrit

$$S = -k \ln(\Omega_N(\vec{R})) \quad (\text{eq. II-9})$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\Omega$  est le nombre de configurations microscopiques conduisant à un vecteur bout-à-bout de chaîne  $\vec{R}$ . La quantité  $\Omega$  est donc la même chose que la quantité  $P_N(\vec{R})$ . Plus précisément :

$$P_N(\vec{R}) = \frac{\Omega_N(\vec{R})}{\Omega_N^{total}} \quad (\text{eq. II-10})$$

L'entropie s'écrit donc

$$S(R) = -k_B \ln(\Omega_N) - k_B \ln(P_N(R)) = S_0 - \frac{3k_B R^2}{2Na^2} \quad (\text{eq. II-11})$$

L'énergie libre s'écrit alors sous la forme

$$F = U_{cov} + U_{noncov} - TS \quad (\text{eq. II-12})$$

L'énergie interne possède deux contributions : l'une est liée aux interactions covalentes entre les monomères au sein d'une même chaîne, et l'autre est due aux interactions non covalentes intra et inter-chaînes entre monomères. La contribution  $U_{noncov}$  est considérée comme constante puisque le matériau est supposé incompressible; on prendra 0 comme valeur de cette constante. La contribution  $U_{cov}$  est également constante puisqu'on ne distord pas les angles de valence localement. L'énergie libre se réduit alors à:

$$F = \frac{3k_B TR^2}{2Na^2} \quad (\text{eq. II-13})$$

Cette forme d'énergie est analogue à l'énergie élastique d'un ressort de longueur au repos nulle et de constante de raideur  $k$

$$k = \frac{3k_B T}{Na^2} \quad (\text{eq. II-14})$$

Pour maintenir fixée la distance bout-à-bout d'une chaîne, il faut donc exercer une force sur les extrémités :

$$\vec{f} = \frac{3k_B T}{Na^2} \vec{R} \quad (\text{eq. II-15})$$

### Extension à plusieurs chaînes

Tréloar[2] a élargi le calcul de l'élasticité à un matériau. Celui-ci est donc constitué de plusieurs chaînes de polymère, réticulées entre elles formant ainsi un réseau. On somme alors les contributions de toutes les chaînes.

Considérons maintenant le cas de la déformation uniaxiale d'un élastomère. On note  $\lambda$  l'étirement ( $\lambda=L/L_0$  où  $L_0$  est la longueur au repos de l'éprouvette et  $L$  la longueur de l'éprouvette étirée). Le modèle suppose que la déformation macroscopique est transmise de



manière affine à l'échelle des chaînes de polymère. La variation d'énergie libre par unité de volume vaut alors :

$$\Delta F(\lambda) = \frac{3k_B T n}{2Na^2} \int R^2 P_\lambda(\vec{R}) d\vec{R} - F(\lambda = 1) \quad (\text{eq. II-16})$$

$$\Delta F(\lambda) = \frac{k_B T n}{2} \left( \lambda^2 - \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (\text{eq. II-17})$$

$n$  est le nombre de chaînes élastiques par unité de volume. Par conséquent, la force appliquée est :

$$f(\lambda) = \frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda} = k_B T n \left[ \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right] \quad (\text{eq. II-18})$$

On peut aussi exprimer la contrainte vraie, qui est la force par unité de section déformée :

$$\sigma = f\lambda = \frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda} = k_B T n \left[ \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right] \quad (\text{eq. II-19})$$

On en déduit par conséquent une expression du module élastique de cisaillement :

$$G = k_B T n = \frac{k_B T}{Na^3} \quad (\text{eq. II-20})$$

On remarque que le module élastique varie proportionnellement avec la température. Plus on travaillera à haute température, plus le module élastique sera élevé et donc le matériau difficile à déformer, ce qui est contre-intuitif.

La Figure II-2 compare une courbe expérimentale avec le modèle d'élasticité entropique proposé par Tréloar. On constate que le modèle rend assez bien compte du comportement à moyenne déformation, mais sous estime le module initial.

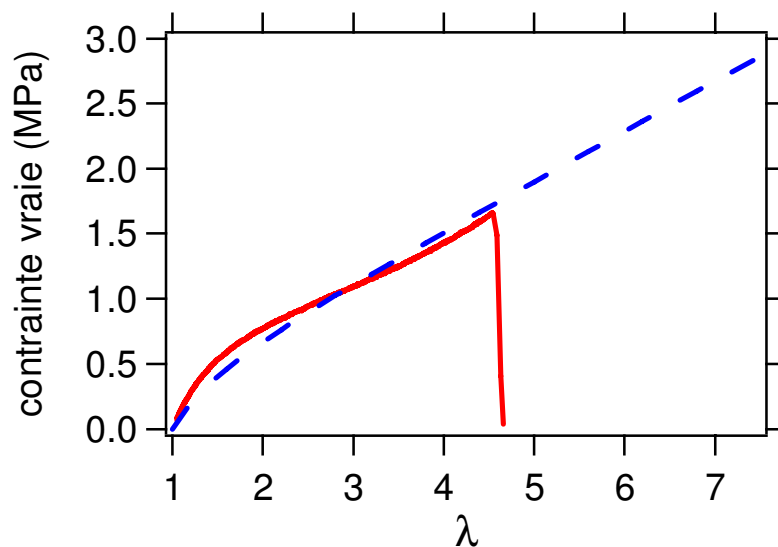


Figure II-2 : Comparaison d'une courbe de traction expérimentale de SBR pur (trait plein) avec la loi de comportement issu du calcul statistique (pointillé).

### Aux grandes déformations

#### Modèle à une chaîne

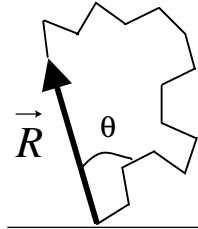


Figure II-3 : Schéma d'une chaîne de polymère et de son vecteur bout-à-bout  $\vec{R}$ .

Afin d'établir une loi de comportement pour les grandes déformations, il est possible de s'appuyer sur l'expression de l'élasticité entropique. Le modèle de Kuhn[3] (chaîne à segments de longueur fixe  $a$ , librement jointifs), donne l'énergie libre de la chaîne, en présence d'une force  $\vec{f}$  appliquée aux extrémités de la chaîne:

$$F = \int \rho(\theta) \ln \rho(\theta) \sin \theta d\theta - \frac{fa}{k_B T} \int \rho(\theta) \cos \theta d\theta \quad (\text{eq. II-21})$$

où  $\rho(\theta)$  est la distribution d'orientation des segments de la chaîne ; le premier terme est l'entropie d'orientation des segments.  $\rho(\theta) \sin \theta$  est la densité de probabilité qu'un segment de la chaîne fasse un angle  $\theta$  à  $d\theta$  près avec la direction du vecteur bout-à-bout de la chaîne  $\vec{R}$ .

Le second terme est le travail fourni par la force de traction  $\vec{f}$  pour étirer la chaîne jusqu'à un vecteur bout-à-bout  $\vec{R} = a \int \rho(\theta) \cos \theta d\theta$

En minimisant l'énergie libre à  $\vec{f}$  fixée, il est possible de calculer la distribution d'orientation de la chaîne étirée à l'équilibre :

$$\rho_{eq}(\theta) = Z^{-1} \exp(X \cos \theta) \quad (\text{eq. II-22})$$

avec 
$$X = \frac{fa}{k_B T} \quad \text{et} \quad Z = \int \exp(X \cos \theta) \sin \theta d\theta$$

$X$  est une expression de la force réduite (sans dimension). La relation force-élongation s'écrit donc

$$r = \frac{R}{Na} = \int \cos \theta \rho_{eq} \sin \theta d\theta = \text{cth}(X) - \frac{1}{X} = \mathcal{L}(X) \quad (\text{eq. II-23})$$

$\mathcal{L}$  est la fonction de Langevin. Cette expression généralise la relation linéaire (eq. II-15). En effet, pour des  $X$  petits, une bonne approximation de la fonction de Langevin est donnée par :

$$r \approx \frac{X}{3} - \frac{X^3}{45} \quad (\text{eq. II-24})$$

Cette fonction peut être inversée pour exprimer la force (sans dimension) en fonction de l'élongation (sans dimension) :

$$X \approx 3r + \frac{9r^3}{5} \quad (\text{eq. II-25})$$

En ne gardant que le terme du premier ordre, et en remplaçant les valeurs réduites, on obtient

$$f \approx \frac{3k_B T}{Na^2} R \quad (\text{eq. II-26})$$

On retrouve bien l'expression de la force calculée dans le paragraphe précédent.

#### Modèle à plusieurs chaînes

La loi de comportement issue du calcul statistique ne permet pas encore d'ajuster parfaitement la courbe de charge des élastomères. A partir de ce premier résultat des modèles de loi de comportement mécanique ont été développés. Ces modèles ne s'appuient plus sur l'orientation d'une chaîne, mais de plusieurs chaînes. Les chaînes sont insérées dans des formes géométriques qui se déforment de façon affine, qui serviront d'unité de base pour décrire le matériau et suivent leurs déformations. Il existe des modèles à 3,4 et 8 chaînes.

Ce dernier modèle proposé par Arruda et Boyce[4,5] permet le meilleur ajustement des courbes contraintes-déformation des élastomères. Dans ce modèle les chaînes sont situées sur les diagonales d'un cube. Les chaînes se déformeront donc en même temps que le cube. Ainsi la contrainte dans un essai de traction uni axiale s'écrit[6] :

$$\sigma = \frac{G_0}{3\lambda_r} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \mathcal{L}^{-1}(\lambda_r) \quad \text{avec} \quad \lambda_r = \frac{1}{\lambda_m} \sqrt{\frac{1}{3} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right)} \quad (\text{eq. II-27 et eq. II-28})$$

où  $G_0 = nkT$  est le module de cisaillement initial,  $\lambda_m = \sqrt{N}$  l'étirement maximal des chaînes ayant N segments et  $\mathcal{L}(x)$  la fonction de Langevin.

La Figure II-4 compare les données expérimentales obtenues par Tréloar[7] avec les résultats calculés par le modèle à 8 chaînes d'Arruda Boyce. Le modèle permet donc d'ajuster les courbes de charge des élastomères, et de rendre compte du phénomène d'auto-renforcement qui intervient à grande déformation. Toutefois ce modèle ne permet pas d'ajuster la courbe de charge du caoutchouc naturel. En effet, il ne tient absolument pas compte du phénomène de cristallisation induite qui intervient dans le caoutchouc naturel et qui modifie les propriétés mécaniques. A ce jour, aucun modèle de loi de comportement microscopique ne permet d'ajuster la courbe contrainte-déformation du caoutchouc naturel de façon satisfaisante.

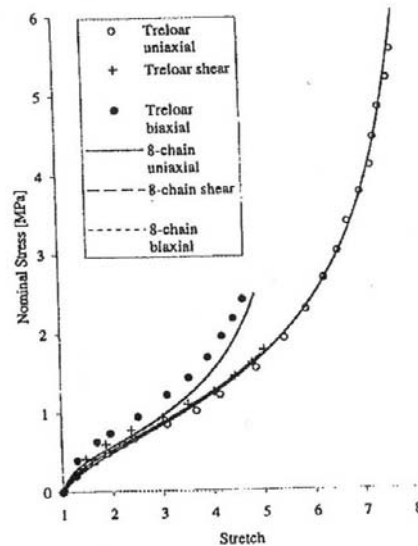


Figure II-4 : Comparaison des données expérimentales obtenues par Tréloar, avec les données obtenues par le modèle à 8 chaînes d'Arruda-Boyce[5].

Lois de comportement mécanique macroscopique

La loi de comportement issue de l'élasticité entropique proposée par Tréloar, ajuste approximativement les courbes expérimentales. Afin de mieux décrire le comportement du matériau, Mooney et Rivlin[8] ont proposé une loi de comportement empirique qui permet un meilleur ajustement de la courbe contrainte-déformation, pour des valeurs de  $\lambda$  inférieure à 4.

$$\sigma = \left( C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \tag{eq. II-29}$$

La Figure II-5 compare les lois de comportement calculées par Tréloar et Mooney-Rivlin avec des données expérimentales. On observe un bien meilleur ajustement des données expérimentales par la fonction de Mooney-Rivlin. Pour les étirements inférieurs à  $\lambda=4$  l'équation de Mooney-Rivlin donne un aussi bon ajustement que le modèle d'Arruda-Boyce à 8 chaînes, et présente l'avantage d'être plus simple d'utilisation. En revanche la Figure II-5 ne permet pas de mettre en défaut l'équation de Mooney-Rivlin pour les étirements supérieurs à  $\lambda=4$ , l'éprouvette ayant cédée plus tôt.

L'équation constitutive donne donc une bonne estimation de l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation.

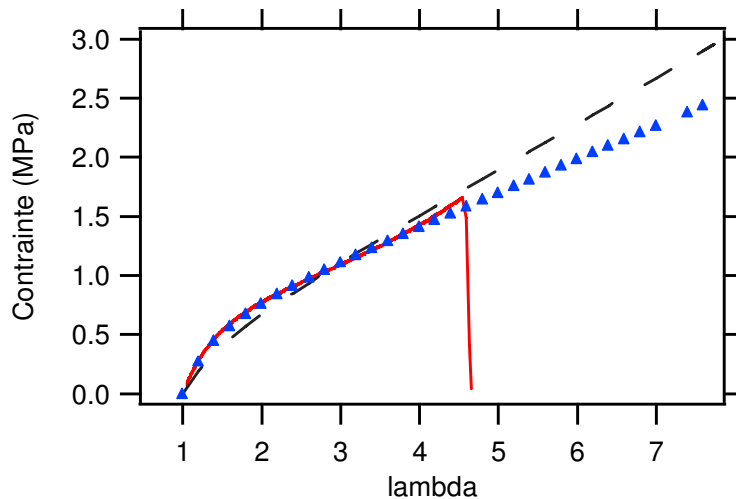


Figure II-5 : Comparaison des lois de comportement établit par Tréloar (pointillé) et Mooney-rivlin (▲) avec une courbe expérimentale de SBR pur (trait continu rouge).

### Les inhomogénéités de réseau

Tous les modèles construits pour décrire une loi de comportement du matériau supposent que celui-ci est formé d'un réseau parfait, et que par conséquent les déformations du réseau sont affines. Or il y a plusieurs sources d'inhomogénéités dans la répartition des noeuds et donc des déformations à cette échelle. Cette question a suscité en particulier beaucoup d'expériences de diffusion des neutrons dans des réseaux en l'absence ou en présence de solvant en vue de distinguer d'une part les fluctuations thermiques de la densité et d'autre part les hétérogénéités spatiales gelées par la réticulation.

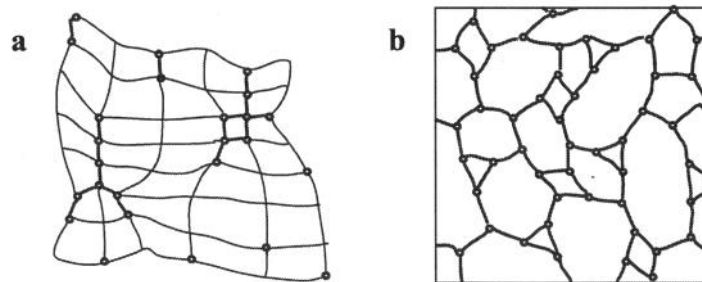


Figure II-6 : a) Schéma d'un réseau obtenu par réticulation aléatoire de chaîne très longue[9]. b) Schéma d'un réseau obtenu par réticulation en bout de chaînes, gonflé[10].

Il faut distinguer deux cas. Tout d'abord, dans les réseaux formés par de très longues chaînes réticulées de façon aléatoire en solution semi diluée[9], la réticulation peut être vue comme une distribution aléatoire de points de jonction sur un réseau constitué par les points de contact entre les chaînes. La maille de ce réseau est donnée par la longueur de corrélation  $\xi$  de la solution semi diluée de départ. Deux points adjacents (distants de  $\xi$ ) ne peuvent s'écarter l'un de l'autre, car il faut pour cela écarter la fraction de chaîne qui les relie. Le point important ici est que, si les chaînes sont très longues (distance bout-à-bout dans la solution grande devant  $\xi$ ), le point de gel est atteint bien avant le seuil de percolation des points de

jonction. On peut donc se retrouver à la fois dans un réseau assez fortement réticulé (au sens où on est loin du point de gel et où très peu de chaînes non réticulées pourront être extraites), et assez loin du seuil de percolation des points de jonction à l'échelle  $\xi$ . Une nouvelle longueur caractéristique  $\xi_c$  apparaît alors, reliée à la taille des amas formés par les points de jonction proches voisins. Il en résultera alors un module élastique local (à l'échelle  $\xi_c$ ) très inhomogène, et des déformations réparties de façon fortement non affine, soit lorsqu'on gonflera le réseau, soit lorsqu'on le déformera[9,11], comme cela est visible sur la Figure II-6a. Ce problème de réarrangements locaux, ou de déformations non affines liées à un module élastique inhomogène, se pose également dans les élastomères chargés, en particulier lorsque les charges présentent une structure d'agrégats fractals[12,13].

Dans les réseaux obtenus par réticulation par les bouts de chaînes précurseurs de longueurs données pourvues d'extrémités réactives, il y a également des défauts dans la topologie, avec une distribution de taille de « pores », même avec des chaînes précurseurs parfaitement monodisperses, comme cela est visible sur la Figure II-6b [10].

### **4. Les systèmes de renfort**

Les propriétés élastiques des caoutchoucs en font des matériaux très appréciés. Cependant leur grande facilité à se déformer est souvent problématique pour l'utilisation que l'on veut en faire. Afin de modifier leurs propriétés, un système de renforcement est ajouté au caoutchouc. Il consiste en l'ajout de petites particules, qui en interagissant avec la matrice vont améliorer ses propriétés. Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes composantes des systèmes de renfort : les charges et leurs interactions avec la matrice. Nous comparons plus en détail les systèmes de renfort à base de noir de carbone et à base de silice.

#### **Les charges**

Afin de modifier les propriétés des caoutchoucs, de petites particules, appelées charges peuvent être ajoutées au mélange. Il existe une grande variété de charges pouvant être utilisées : les argiles, le noir de carbone, les nano-tubes de carbone, la silice, *etc...* Le choix de la charge utilisée va dépendre de nombreux paramètres. Tout d'abord du type de propriétés recherchées. En effet toutes les charges ne permettent pas d'obtenir les mêmes propriétés ; ainsi, pour obtenir des propriétés de conductivité, on va plutôt s'orienter vers l'utilisation de charges riches en électrons et conductrices comme les nano tubes de carbone ou le noir de carbone. Il faut ensuite tenir compte de la mise en oeuvre. En effet pour pouvoir apporter un renfort substantiel, les charges doivent être de taille submicronique, ce qui pose des problèmes de manipulation. Dans le cadre de cette étude, nous nous restreindrons à deux types de charges : le noir de carbone et la silice, qui sont les deux charges principalement utilisées dans la bande de roulement des pneumatiques. Encore une fois, il existe un grand nombre de types de noir de carbone[14] et de silice, se différenciant par leurs tailles, leurs surfaces spécifiques et leurs modes de synthèse.

#### **Les interactions charges/matrice**

L'ajout de charge en lui-même dans les polymères ne suffit pas à améliorer les propriétés du matériau. En effet pour que le renfort soit effectif, il faut que les charges interagissent avec les matériaux polymère. Ainsi dans le cas d'un renforcement des propriétés mécaniques, comme ce qui nous intéresse ici pour la bande de roulement d'un pneu, il faut qu'il y ait un transfert de contrainte entre les charges et la matrice. L'interface entre la charge et la matrice semble

donc un paramètre clé. Il existe de nombreux types d'interactions entre charge et matrice (Figure II-7) dépendant à la fois de la nature de la charge, mais aussi de celle de la matrice : si elle possède des doubles liaisons riches en électron ou des groupements polaires, *etc...* Certaines charges développent des interactions de type non covalentes avec la matrice. Ainsi, dans le cas du noir de carbone, l'interaction charge-matrice se fait grâce à des liaisons  $\pi$  ; on a donc une interface faite de liaisons faibles en énergie[15], mais très nombreuses, ce qui assurent la cohésion de la charge et de la matrice.

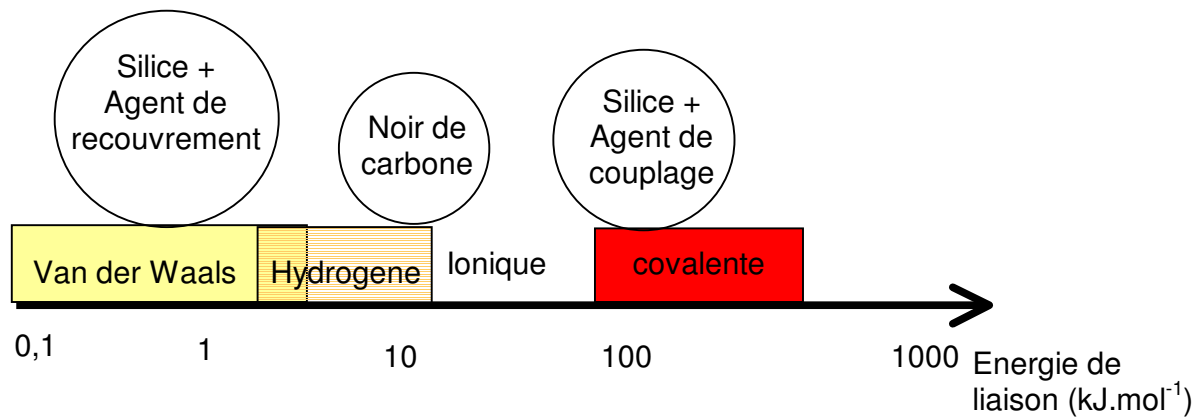


Figure II-7 : Diagramme des énergies de liaison.

On peut également greffer sur des charges des molécules qui développeront des interactions avec la matrice et rendront compatible les surfaces.

L'interaction entre charge et matrice peut également être de type covalente. La silice ne possède pas à sa surface suffisamment d'électrons pour développer avec la matrice les mêmes interactions que le noir de carbone. Afin d'assurer son rôle de renfort, un agent de couplage est ajouté. Celui-ci va former une liaison covalente entre la charge et la matrice, comme indiqué sur la Figure II-8.

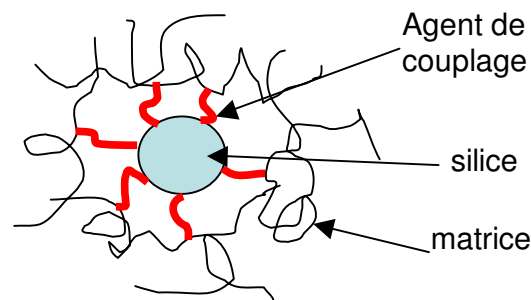


Figure II-8 : Schéma du couplage d'une particule de silice avec un élastomère.

Il se peut aussi que l'interaction charge-charge soit trop importante et empêche la bonne dispersion de celles-ci. On utilise alors un agent de recouvrement, qui comme l'agent de couplage va venir se greffer sur la silice, et favorisera le mouillage de la charge par la matrice. Dans le cas du système silice-caoutchouc naturel, l'octyl-triéthoxysilane peut être utilisé comme agent de recouvrement.

## **5. Propriétés physiques des élastomères renforcés**

L'introduction de charges dans les polymères permet de modifier les propriétés du matériau et d'obtenir de nouvelles propriétés, telles que la conductivité, la perméabilité, ou un module plus élevé. Dans le cadre de ce travail de thèse, on s'intéressera aux propriétés mécaniques des élastomères. L'ajout de charge augmente le module du matériau, mais induit également des propriétés mécaniques qualitativement différentes telles que l'effet Payne ou l'effet Mullins.

Dans ce paragraphe, après avoir présenté le concept de module élastique, nous allons faire la synthèse des résultats présentés dans la littérature sur les effets du renforcement sur les propriétés mécaniques du matériau, depuis les faibles déformations jusqu'aux grandes déformations.

### **L'effet du renfort à faible déformation**

Aux faibles déformations, l'ajout de charges a pour effet d'augmenter le module du matériau. Dans le domaine linéaire, l'augmentation du module élastique peut être expliquée dans un premier temps par des considérations géométriques. La matrice renforcée est alors assimilée à une suspension diluée de particules colloïdales. La matrice est supposée incompressible et les charges indéformables. Le module d'Young du matériau renforcé est alors donné par la relation d'Einstein-Smallwood [16]:

$$G = G_0(1 + 2.5\Phi) \quad (\text{eq. II-30})$$

où  $G_0$  est le module d'Young de la matrice pure et  $\phi$  la fraction volumique de charge. Guth et Gold [17] ont ensuite étendu cette relation

$$G = G_0(1 + 2.5\Phi + 14.1\Phi^2) \quad (\text{eq. II-31})$$

Plus généralement le coefficient de  $\Phi^2$  dépend de la fonction de corrélation de paire des particules renforçantes. Par la suite, dans le cas d'agrégats de structure complexe (fractale), Medalia[18] a introduit le concept de polymère occlus. En effet une partie du polymère peut pénétrer à l'intérieur des charges. Il est alors immobilisé et ne ressentira pas les effets des contraintes imposées au matériau. Cette part du polymère prisonnière des charges doit être prise en compte dans la fraction volumique de charge. L'ensemble charge-polymère occlus constitue la fraction volumique de charge effective.

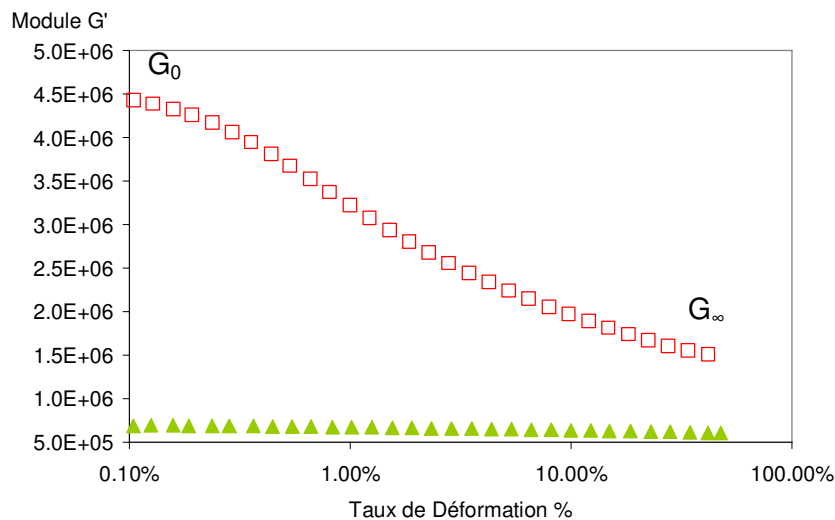
Ces modèles de renforcement purement géométriques ne permettent pas de décrire tous les comportements liés à la présence de charge. En effet, le module acquiert une dépendance en température qualitativement différente de celle de la matrice pure.

Berriot *et al*[19-21] ont proposé que cette dépendance en température serait due à la présence d'une couche de polymère près des charges dont la dynamique est fortement ralentie (couche vitreuse). Des expériences de RMN du proton ont permis de mesurer l'épaisseur de cette couche vitreuse. Berriot *et al* ont montré que la variation du module peut être représentée par une équation du type (eq. II-31), (pour des fractions volumiques assez faibles) à condition d'introduire une fraction volumique effective, dépendant de la température, qui prend en compte la couche vitreuse.



### L'effet Payne

Lorsqu'un élastomère chargé est déformé à des amplitudes croissantes, on observe une diminution du module élastique à partir d'amplitude de l'ordre de 99%. Ce phénomène est partiellement réversible, *i.e.* on retrouve une valeur de module élastique proche de la valeur initiale (légèrement inférieure) lorsqu'on revient à des amplitudes faibles (correspondant au régime linéaire). La Figure II-9 illustre cette chute de module dans le cas d'un matériau de caoutchouc naturel renforcé avec de la silice soumis à des sollicitations cycliques à 10Hz, d'amplitudes croissantes, et mesurée à 40°C. Cette diminution du module s'accompagne d'un pic de dissipation d'énergie.



**Figure II-9 : Evolution du module en fonction de la déformation pour une éprouvette de NR pur (▲) et pour une éprouvette de NR renforcé avec de la silice et du TESPT (50phr) (◻).**

Ce phénomène présent dans les matériaux renforcés, décrit pour la première fois en 1962[22], porte le nom d'effet Payne. Ce comportement n'est pas caractéristique du caoutchouc renforcé ; En effet, un phénomène comparable est observé dans beaucoup de milieux divisés comme les suspensions colloïdales. Il a été étudié dans de nombreux systèmes composés de différentes matrices et de différents types de charge.

Pour quantifier l'effet Payne, on définit deux valeurs de module : le module à très faible taux de déformation noté  $G'_0$  et le module à grand taux de déformation, lorsqu'on a atteint un plateau,  $G'_\infty$ . Comparer l'effet Payne de deux matériaux revient alors à comparer les valeurs de la chute du module  $G'_0 - G'_\infty$ .

La valeur de l'effet Payne varie selon la matrice utilisée [23] mais aussi la fraction volumique [22-24] et la nature des charges[25,26].

Afin de pouvoir comparer les différents matériaux, Payne a défini un module normalisé :

$$Z = \frac{G' - G'_\infty}{G'_0 - G'_\infty} \quad (\text{eq. II-32})$$

### L'effet Mullins

Au cours d'une expérience de cyclage (tractions successives aller-retour d'une même éprouvette à un taux de déformation fixe) le module diminue et, la contrainte maximale atteinte diminue. Ce phénomène porte le nom d'effet Mullins. La courbe de traction de l'éprouvette se stabilise après quelques cycles, comme le montre la Figure II-10.

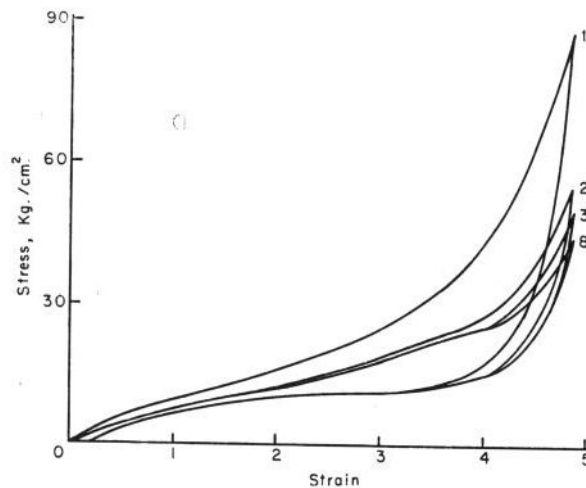


Figure II-10 : Effet de cyclage successif sur la courbe contrainte déformation d'un caoutchouc naturel[27].

L'origine de cet adoucissement, spécifique aux élastomères chargés, n'est pas encore très bien comprise, bien que les premières explications théoriques aient avancé par Mullins[28] dès 1947. Il démontra que ce phénomène ne pouvait s'expliquer que dans les élastomères chargés. De nombreuses hypothèses basées sur l'interaction charges-matrice sont avancées pour expliquer ce phénomène : ainsi Bueche[29] attribue cet adoucissement à la rupture de chaînes entre charges voisines. En effet les chaînes sont de longueurs variables et sous l'effet de traction, certaines chaînes vont atteindre prématurément leur extension limite. Elles céderont donc, c'est la raison pour laquelle lors du cycle suivant la contrainte est moins élevée à un  $\lambda$  donné. Un tel mécanisme implique une irréversibilité du phénomène.

D'autres interprétations de l'effet Mullins ont également été données. Ainsi Dannenberg[30] attribue l'effet Mullins à une rupture ou à un glissement à l'interface charge-matrice. Wolff [31] et Mullins parlent également de rupture du réseau de percolation formé par les charges. Saintier[30,32] quant à lui invoque de la cavitation aux pôles des inclusions ou des amas de charges.

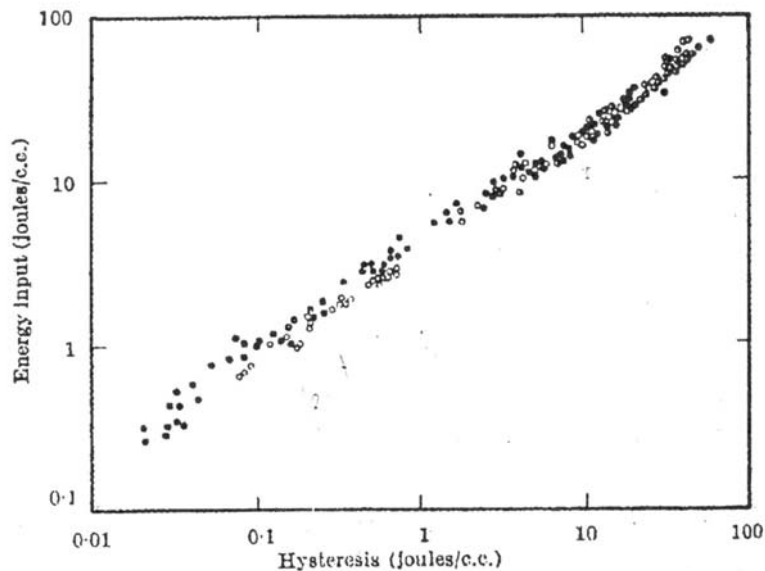
Le phénomène d'adoucissement cyclique a également été observé dans les élastomères non chargés[27,28,33].

### Les propriétés ultimes

Harwood et Payne[34,35] se sont intéressés aux propriétés ultimes de nombreux polymères et ont mis en évidence une relation en loi de puissance entre l'énergie à la rupture  $E_b$  et l'énergie de perte  $H$  (l'aire du cycle hypothétique de même amplitude que l'amplitude à la rupture).

$$E_b = H^{2/3} \quad (\text{eq. II-33})$$

La Figure II-11 montre les données obtenues pour toute une série de matériaux. Une telle relation met en évidence la relation existante entre les propriétés ultimes et la capacité du matériau à dissiper de l'énergie. L'énergie à la rupture semble donc être le paramètre pertinent permettant de rendre compte de l'effet des systèmes renfort sur les propriétés ultimes des élastomères. De plus, il permet de tenir compte à la fois de la modification de la contrainte et de la déformation.



**Figure II-11 : Energie à la rupture en fonction de l'énergie dissipée pour du caoutchouc naturel, du caoutchouc naturel isomérisé, styrène butadiène, acrylonitrile butadiène, et du butyl et cis1,4 polybutadiène, pur (○) ou avec du noir de carbone (●)[35].**

### **6. Modélisation du renfort**

Les mécanismes régissant le comportement viscoélastique des élastomères renforcés ne sont pas encore à l'heure actuelle clairement identifiés. En effet, il existe trois approches pour décrire l'effet Payne. La première approche s'appuie sur des considérations géométriques, la seconde sur un mécanisme d'adsorption et de désorption de chaînes, et la troisième est basée sur la mobilité des chaînes à l'interface avec les charges. Les différents modèles pour expliquer l'effet Payne sont décrits par Heinrich et Klüppel [36] dans une synthèse.

La première approche est de considérer, comme dans le régime linéaire, que la variation du module en présence de charge est liée à des paramètres géométriques (taille des particule, fraction volumique, *etc.*)

En présence de charge, la valeur du module élastique dépend de plusieurs paramètres comme indiqué sur la Figure II-12. Une partie de la valeur du module est liée à la nature de la matrice et à son taux de réticulation. En effet, plus elle sera réticulée plus le module sera élevé. Cette contribution est constante car il n'y a pas de modification du taux de réticulation aux faibles déformations. C'est uniquement elle qui est mesurée dans le cas d'un échantillon non renforcé. On a ensuite des effets hydrodynamiques qui contribuent à l'augmentation du module. L'origine de ces effets est le caractère indéformable des particules, qui entraîne localement une déformation plus importante que la déformation macroscopique.

Enfin, une partie de la valeur du module est liée à l'interface charge-matrice, et au polymère occlus. Celui-ci ne sera donc pas déformé sous l'action d'une déformation, ce qui a pour effet d'augmenter la taille effective des charges.

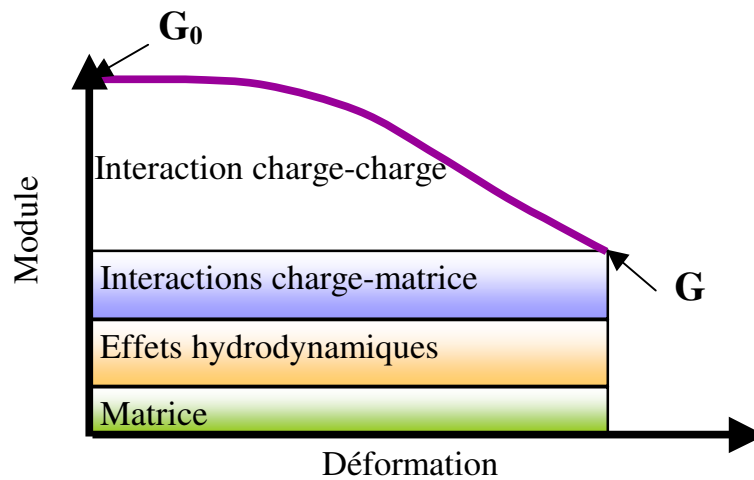


Figure II-12 : Schéma des différentes contributions à l'effet Payne[18].

La plus grande part de l'effet Payne est attribuée aux interactions entre charges. En effet au repos, dans un matériau chargé, les charges ne sont pas totalement dispersées. Il existe donc, au sein de la matrice, des agrégats dont la cohésion est due à des forces de types Van der Waals. Kraus[37] explique donc l'effet Payne par la rupture des agrégats de noir de carbone, comme cela est schématisé sur la Figure II-13. Le caractère réversible de l'effet Payne est lié au phénomène d'agglomération qui peut également se produire lorsque le matériau revient à l'état relaxé.

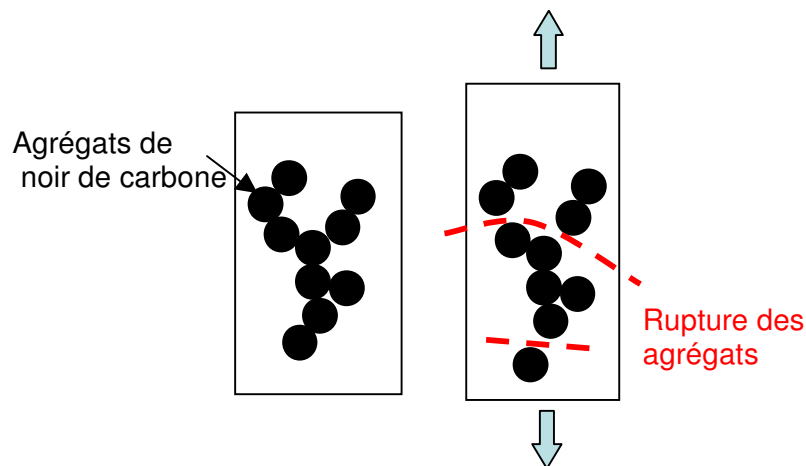


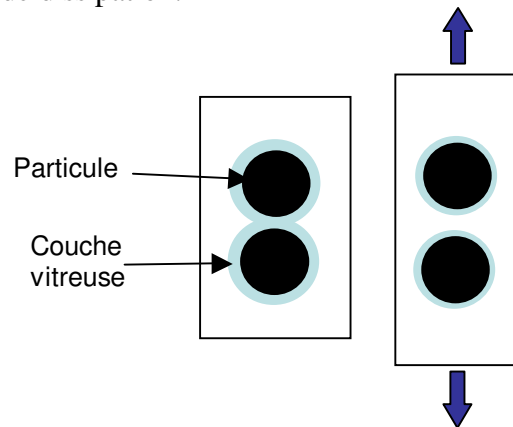
Figure II-13 : Schéma du mécanisme proposé par Kraus[37] pour l'effet Payne.

Il est donc possible de quantifier la valeur du module par le nombre de contacts entre particules de noir de carbone. Malheureusement, ce modèle ne rend pas bien compte de la totalité de l'effet Payne. Huber et Vilgis[38] ont donc introduit un nouveau paramètre tenant compte du caractère fractale des particules de noir de carbone et donc de la matrice occluse. Sur la même base, différents modèles ont été développés : VTG [39], *Network junction* et *cluster-cluster aggregation* [36,40,41].

Maier et Goritz [42,43] ont relié l'effet Payne à la dynamique des chaînes de polymère à l'interface. Ainsi le comportement viscoélastique du matériau aurait trois contributions : les nœuds de réticulations, des liens matrice–charges forts et des liens matrice–charges instables dépendant de la déformation et de la température. Ce deuxième type de liaison serait responsable de l'effet Payne. Ce modèle décrit plutôt bien l'évolution du module de conservation mais pas les dissipations d'énergies.

Enfin, la troisième approche s'appuie sur l'observation de Wang [44] : l'existence d'une couche vitreuse à l'interface des charges et de la matrice. Wang va plus loin et parle de gradient de  $T_g$ . Il existe donc au voisinage des particules une couche dans laquelle la mobilité de la chaîne est réduite comme schématisée sur la Figure II-14. La présence d'une couche vitreuse dans les élastomères chargés a été mesurée par RMN[45]. Heinrich[36] le premier propose d'expliquer l'effet Payne à partir de l'existence de cette couche vitreuse. Sous l'influence d'une déformation, on a une diminution de la température de transition vitreuse au voisinage des charges. L'épaisseur de la couche vitreuse diminue, donc le volume de matériau « indéformable » aussi, d'où une diminution du module et un pic de dissipation.

Cette description de l'effet Payne permet de rendre compte de la chute de la valeur du module élastique mais aussi du pic de dissipation.



**Figure II-14 : Schéma de l'effet Payne lié à la présence la couche vitreuse au voisinage des charges.**

Un modèle de renforcement complet a été proposé par M $\acute{e}$ rabia *et al.*[46] Il s'appuie également sur l'existence d'une couche vitreuse à l'interface charge-matrice. La présence de cette couche vitreuse a plusieurs effets. Dans le cas de matériaux faiblement chargés, la présence de cette couche vitreuse induit une augmentation de la fraction volumique effective des charges. Dans un matériau avec un taux de charge plus élevé, on observe un recouvrement des couches vitreuses des différents agrégats formant ainsi des ponts vitreux. Il en résulte la formation d'un réseau rigide. Ainsi la contrainte appliquée au matériau ne sera supportée que par la succession de ponts vitreux qui existe entre les agrégats, ce qui permet d'interpréter l'augmentation du module mesurée. Un point important du modèle est le caractère non permanent des ponts vitreux. En effet sous l'effet d'une sollicitation certains ponts vont se rompre, mais une fois la sollicitation retirée les ponts vitreux vont se reformer. La durée de vie des ponts vitreux dépend de la température et de l'amplitude de sollicitation. Les ponts vitreux dont la durée de vie est de l'ordre de la période de sollicitation contribueront pour une grande part au module de perte et au pic de  $\tan \delta$  observé. En revanche les ponts vitreux dont la durée de vie est supérieure à la période de la sollicitation seront responsables de la valeur du module élastique. Le modèle permet également de décrire pas phénomènes de dissipation des systèmes d'élastomères renforcés. En effet, on distingue quatre sources de dissipation

d'énergie : la matrice élastomère, le cisaillement entre les couches vitreuses, la disparition des couches vitreuses et enfin le cisaillement des couches de polymères entre les charges après disparition des couches vitreuses. Ces deux dernières étant majoritaires. Ce modèle permet une bonne interprétation du renforcement des élastomères à petite et moyenne déformation.

### **7. Conclusion**

L'origine entropique de l'élasticité des élastomères a permis de construire des modèles microscopiques pour décrire le comportement macroscopique des élastomères. Afin d'améliorer leur propriétés mécaniques, des charges sont introduites dans les matrices élastomères.. Le renforcement du module s'accompagne de comportements non linéaires très marqués : l'effet Payne (diminution du module aux faible déformation accompagné d'un pic de dissipation) ; et l'effet Mullins (adoucissement du matériau sous l'effet de sollicitation cyclique répétées.

Le renforcement ainsi créé ne se résume pas à des effets géométriques liés aux tailles et à la quantité de charge. En effet le renforcement varie avec la température et l'amplitude de déformation. Un modèle de pont vitreux permet d'apporter une vision unifiée, semi-quantitative de l'ensemble des comportements.

Références bibliographiques

1. Gert Strobl, The physics of polymers : Concepts for understanding their structures and behavior,
2. L.R.G.Tréloar, The Physics of Rubber Elasticity,
3. V.W.KUHN and F.GRÜN *Kolloid Zietschrift*, 1942, vol 101, p.248 -
4. ELLEN M.ARRUDA and MARY BOYCE A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials, *journal of the mechanics physics solids*, 1993, vol 41, p.389 - 412
5. MARY BOYCE and ELLEN M.ARRUDA Constitutive models of rubber elasticity : a review, *Rubber chemistry and technology*, 2000, vol 73, p.504 - 523
6. ALEX ELIAS-ZUÑIGA and MILLARD F.BEATTY Constitutive equations for amended non gaussian network models for rubber elasticity, *International journal of Engineering Science*, 2002, vol 40, p.2265 - 2294
7. L.R.G.TRELOAR Stress–strain data for vulcanized rubber under various types of deformation, *Trans.Faraday Society*, 1944, vol 40, p.59 -
8. M.J.MOONEY A Theory of Large Elastic Deformation, *journal of applied physics*, 1940, vol 11, p.582 - 592
9. J.BASTIDE and L.LEIBLER Large-scale heterogeneity in randomly cross-linked networks., *Macromolecules*, 1988, vol 21, p.2647 - 2649
10. C.ROUF-GEORGE, J.P.MUNCH, G.BEINER, F.ISEL, A.POUCHELON, J.F.PALIERNE, F.BOUÉ, and J.BASTIDE About "defects" in networks made by end-linking., *Polymer Gels and Networks*, 1996, vol 4, p.435 - 450
11. J.BASTIDE, L.LEIBLER, and J.PROST Scattering by deformed swollen gels : Butterfly iso-intensity patterns, *Macromolecules*, 1990, vol 23, p.1821 - 1825
12. K.IKEDA, A.KATO, J.SHIMANUKI, S.KOHJIYA, M.TOSAKA, S.POOMPRADUB, S.TOKI, and B.H.HSIAO Nano-Structural Elucidation In Carbon Black Loaded NR Vulcanizate By 3D-TEM And In Situ WAXD Measurements, *Rubber chemistry and technology*, 2007, vol 80,
13. K.AKUTAGAWA, K.YAMAGUCHI, A.YAMAMOTO, H.HEGURI, H.JINNAI, and Y.SHINBORI MESOSCOPIC MECHANICAL ANALYSIS OF FILLED ELASTOMER WITH 3D-FINITE ELEMENT ANALYSIS AND TRANSMISSION ELECTRON MICROTOMOGRAPHY, *Rubber chemistry and technology*, 2008, vol 81, p.182 - 189
14. C.R.HERD, G.C.MCDONALD, and W.M.HESS Morphology of Carbon Black Aggregates: Fractal Versus Euclidean Geometry, *Rubber chemistry and technology*, 1992, vol 65, p.107 - 129

15. A.SCHRÖDER, M.KLÜPPEL, R.H.SCHUSTER, and J.HEIDBERG Energetic surface heterogeneity of carbon black, *Kauttschuk Gummi Kunststoffe*, 2001, vol 54, p.260 - 266
16. H.M.SMALLWOOD Limiting law of the reinforcement of rubber, *journal of applied physics*, 1938, vol 15, p.758 - 766
17. GUTH and GOLD On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions, *Physical review*, 1938, vol 53, p.322 -
18. A.I MEDALIA Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 1978, vol 51, p.437 - 523
19. J.BERRIOT, H.MONTES, F.LEQUEUX, D.R.LONG, and P.SOTTA Gradient of glass transition temperature in filled elastomers, *europhysics letters*, 2003, vol 64, p.50 - 56
20. J.BERRIOT, H.MONTES, F.LEQUEUX, D.R.LONG, and P.SOTTA Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers, *Macromolecules*, 2002, vol 35, p.9756 - 9762
21. J.BERRIOT, F.LEQUEUX, L.MONNERIE, H.MONTES, D.R.LONG, and P.SOTTA Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a <sup>1</sup>H NMR study, *Journal of non-crystalline solids*, 2002, vol 307-310, p.719 - 724
22. A.R.PAYNE The dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I, *journal of applied polymer science*, 1962, vol 6, p.57 - 63
23. A.R.PAYNE Strainwork Dependence of Filler-Loaded Vulcanizates, *journal of applied polymer science*, 1965, vol 8, p.2661 - 2686
24. A.R.PAYNE Dynamic Properties of Heat-treated Butyl Vulcanizates, *journal of applied polymer science*, 1963, vol 7, p.873 - 885
25. L.GUY, S.DAUDEY, P.COCHET, and Y.BOMAL New insights in the dynamic properties of precipitated silica filled rubber using a new high surface silica, *Kauttschuk Gummi Kunststoffe*, 2009, p.383 - 391
26. L.GUY, Y.BOMAL, and L.LADOUCE Elastomers reinforcement by precipitated silicas, *Kauttschuk Gummi Kunststoffe*, 2005, vol 58, p.43 - 49
27. J.A.C HARWOOD and A.R.PAYNE Stress Softening in Natural Rubber Vulcanizates.Part IV Unfilled Vulcanizates, *journal of applied polymer science*, 1966, vol 10, p.1203 - 1211
28. L.MULLINS Effect of stretching on the properties of rubber., *Rubber chemistry and technology*, 1948, vol 21, p.281 - 300
29. F.BUECHE Molecular basis for the Mullins effect, *journal of applied polymer science*, 1960, vol 5, p.107 - 114
30. E.M.DANNENBERG The effect of surface chemical interactions on the properties of filled-reinforced rubbers, *Rubber chemistry and technology*, 1975, vol 48, p.410 - 444



31. S.WOLFF chemical aspects of rubber reinforcement by fillers, *Rubber chemistry and technology*, 1996, vol 69, p.325 - 346
32. NICOLAS SAINTIER. *Fatigue multiaxiale dans un elastomere de type NR chargé : Mecanismes d'endommagement et critere local d'amorçage de fissure*. Thèse : 2001
33. J.A.C HARWOOD, L.MULLINS, and A.R.PAYNE Stress Softening in Natural Rubber Vulcanizates. PartII. Stress Sftening effects in Pure Gum and filler Loaded Rubbers, *journal of applied polymer science*, 1965, vol 9, p.3011 - 3021
34. J.A.C HARWOOD and A.R.PAYNE Hysteresis and strength of rubbers, *journal of applied polymer science*, 1968, vol 12, p.889 - 901
35. K.GROSCH, J.A.C.HARWOOD, and A.R.PAYNE Breaking energy of rubbers, *Nature*, 1966, p.497 - 497
36. G.HEINRICH and M.KLÜPPEL Recent advances in the theory of filler natworking in elastomers, *advances in polymer science*, 2002, vol 160, p.1 - 44
37. G.KRAUS Mechanical losses in carbon black-filled rubbers, *journal applied polymer science, applied polymer symposium*, 1984, vol 39, p.75 - 92
38. G.HUBER, VILGIS, and A.THOMAS Universal properties of filled rubbers : mechanisms for reinforcement on different length scales, *Kauttschuk Gummi Kunststoffe*, 1999, vol 52, p.102 - 107
39. Van de Walle, Tricot, and Gerspracher,
40. M.KLÜPPEL, R.H.SCHUSTER, and G.HEINRICH Structure and properties of reinforcing fractal filler networks in elastomers, *Rubber chemistry and technology*, 1997, vol 70, p.243 - 255
41. M.KLÜPPEL and G.HEINRICH Fractal structures on carbon black reinforced rubbers, *Rubber chemistry and technology*, 1995, vol 68, p.623 - 651
42. D.GÖRITZ, H.RAAB, J.FRÖLICH, and P.MAIER Surface structure of carbon black and reinforcement, *Rubber chemistry and technology*, 1999, vol 72, p.929 - 945
43. P.MAIER and D.GÖRITZ Molecular interpretation of the Payne effect, *Kauttschuk Gummi Kunststoffe*, 1998, vol 49, p.18 -
44. M.J.WANG Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 1998, vol 71, p.520 - 588
45. H.MONTES, F.LEQUEUX, and J.BERRIOT Influence of the glass transition temperature gradient on the nonlinear viscoelastic behavior in reinforced elastomers, *Macromolecules*, 2003, vol 36, p.8107 - 8118
46. S.MERABIA, P.SOTTA, and D.R.LONG A Microscopic model for the reinforcement and the Nonlinear Behavior of filled Elastomers and Thermoplastic Elastomers (Payne and Mullins Effects), *Macromolecules*, 2008, vol 41, p.8252 - 8266

# **III. Propagation de fissure : état de l'art**

<b><i>Propagation de fissure : état de l'art</i></b> .....	<b>39</b>
<b>1. Introduction.</b> .....	<b>41</b>
1.1. L'approche énergétique. ....	41
<b>2. Les différents modes de propagation.</b> .....	<b>44</b>
2.1. Les élastomères non cristallisables. ....	46
2.2. Le caoutchouc naturel. ....	47
<b>3. Influence des paramètres de formulation sur la propagation de fissure.</b> .....	<b>48</b>
3.1. La densité de réticulation. ....	48
3.2. Le taux de charge. ....	48
<b>4. La propagation de fissure en fatigue.</b> .....	<b>49</b>
<b>5. Etude locale du fond d'entaille.</b> .....	<b>50</b>
5.1. L'amplification des contraintes. ....	50
5.2. La ténacité .....	53
5.3. Les limites de l'approximation d'amplification des contraintes.....	53
5.4. La cristallisation en fond d'entaille.....	54
<b>6. Conclusion</b> .....	<b>55</b>

## **1. Introduction.**

Les élastomères sont utilisés dans de nombreuses pièces critiques de machines, comme les joints, les élastiques ou les pneus. C'est la raison pour laquelle la rupture des élastomères a déjà fait l'objet d'études depuis de nombreuses années. Ce paragraphe présente les principales étapes de la compréhension de la propagation de fissure dans les matériaux. Dans une première partie, nous présenterons les concepts énergétiques développés pour décrire les différents modes de ruptures. La deuxième partie sera consacrée à la description des différents modes de propagation de fissure, et notamment dans le cas du caoutchouc naturel renforcé, pour lequel de fortes instabilités de propagation sont observées. Dans une troisième partie, nous nous intéresserons à l'influence des paramètres de formulation sur les propriétés ultimes du caoutchouc naturel renforcé. Enfin dans une quatrième partie nous présenterons les travaux effectués pour décrire les phénomènes locaux en fond d'entaille.

Il convient de bien définir les termes entaille et fissure. Une entaille est un défaut contrôlé créé par un expérimentateur. Alors qu'une fissure est générée au sein même du matériau lorsque celui-ci est soumis à diverses sollicitations. Ainsi en étudiant la propagation d'une entaille on espère comprendre les mécanismes qui interviennent dans la propagation de fissure.

### 1.1. L'approche énergétique.

#### L'énergie de déchirure.

Soit une éprouvette de matériau élastique sous tension dans laquelle une entaille se propage. Soit  $dA$  l'accroissement de l'aire de l'entaille quand elle se propage d'une longueur  $dc$ . L'énergie mécanique (élastique + potentielle des forces extérieures) totale stockée dans l'éprouvette diminue de  $dU_m$ . On définit ainsi **le taux de restitution d'énergie** par

$$\mathcal{G} = - \left. \frac{\partial U_m}{\partial A} \right|_L \quad (\text{eq. III-1})$$

La diminution de l'énergie stockée quand l'entaille avance (à longueur totale fixée), est la force motrice de la propagation de l'entaille.

Le taux de restitution d'énergie dépend de la géométrie et des conditions de tests. Les géométries d'éprouvette les plus communément utilisées sont données Figure III-1.

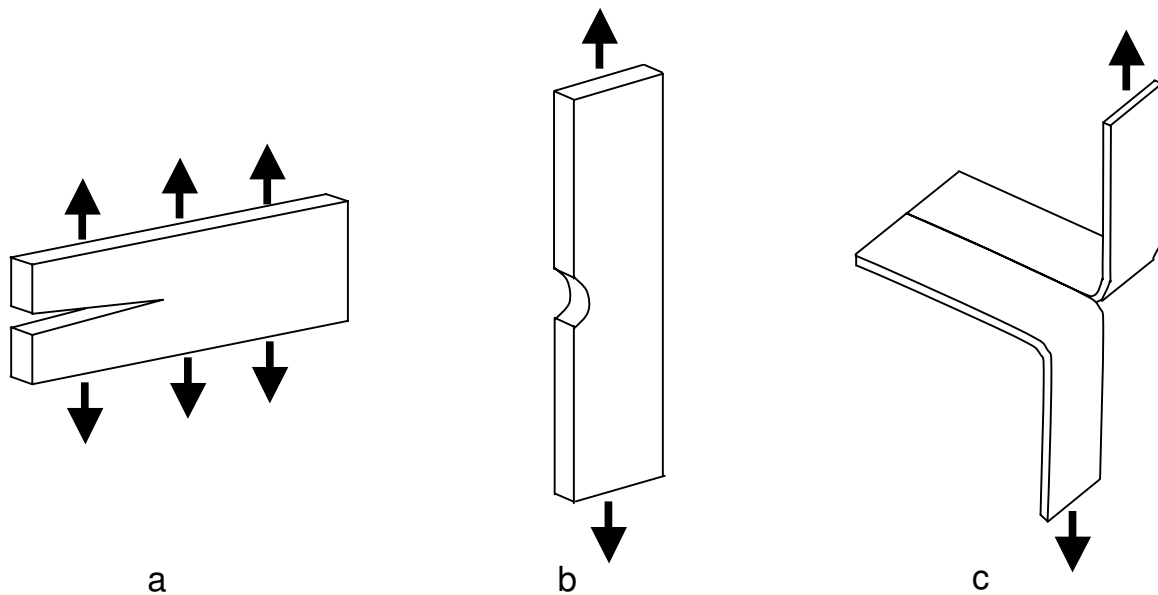


Figure III-1 : Schéma des différentes géométries d'éprouvette utilisée pour les essais de propagation de fissure, cisaillement pur (a), traction (b), et pantalon (c).

Ces géométries permettent de calculer le taux de restitution d'énergie, moyennant éventuellement quelques approximations.

Estimons le taux de restitution d'énergie dans le cas d'une expérience de cisaillement pur. Dans cette géométrie, l'éprouvette est une longue bande de longueur  $L_0$  et de hauteur  $h$  (avec  $h \ll L_0$ ). L'éprouvette est entaillée sur une longueur  $c$  (avec  $c \gg h$ ).

Avec cette géométrie, le taux de restitution d'énergie peut être simplement calculé. L'énergie élastique emmagasinée dans le matériau s'écrit

$$U_{el} = W(\sigma_1)Lhe + U_t \quad (\text{eq. III-2})$$

avec  $W(\sigma_1)$  la densité d'énergie élastique stockée au niveau de contrainte  $\sigma_1$  (qui est connue d'après la loi constitutive du matériau et connaissant l'allongement imposé).  $L$  et  $h$  sont respectivement la longueur et la largeur de la partie non entaillée de l'éprouvette au repos, et  $e$  l'épaisseur de l'éprouvette au repos.  $U_t$  est l'énergie stockée dans la zone déformée autour du fond de l'entaille (zone blanche).

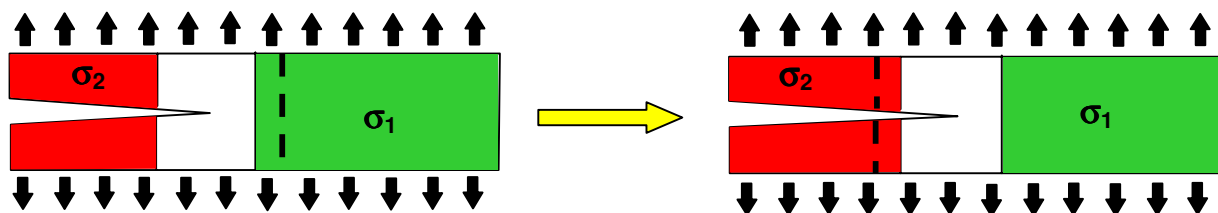


Figure III-2 : Schéma de la propagation d'entaille dans une géométrie de pur cisaillement.

La propagation de l'entaille sur une longueur  $dc$ , revient simplement à passer une bande d'éprouvette d'une contrainte  $\sigma_1$  (zone verte) à  $\sigma_2=0$  (zone rouge) ; en conséquence, à étirement de l'échantillon  $\lambda$  imposé, le taux de restitution d'énergie est :

$$\mathcal{G} = -\frac{1}{e} \left( \frac{dU_{el}}{dc} \right)_\lambda = hW(\sigma_1) \quad (\text{eq. III-3})$$

De la même manière, on peut estimer approximativement le taux de restitution d'énergie dans le cas d'un essai en traction uniaxial d'une éprouvette avec une entaille d'une longueur  $c$  sur un coté (figure b) [1-3]:

$$\mathcal{G} = -\frac{1}{e} \left( \frac{dU_{el}}{dc} \right)_\lambda \approx 2\pi \frac{Wc}{\sqrt{\lambda}} \quad (\text{eq. III-4})$$

avec  $W$  la densité d'énergie élastique stockée dans la partie uniformément déformée loin de l'entaille.

### Une autre façon d'estimer $\mathcal{G}$ : l'intégrale J.

On considère un matériau élastique non linéaire, comme c'est le cas pour le caoutchouc naturel, entaillé, soumis à une force de traction  $\vec{F}$ . On considère que la fissure se propage de  $dc$  et on suppose qu'il n'y a pas de déviation de celle-ci et qu'aucune force n'est appliquée sur les lèvres de l'entaille. On montre alors que la variation d'énergie élastique stockée est égale à la valeur d'une intégrale calculée sur un contour qui contient la pointe de la fissure. La valeur de celle-ci est indépendante du contour choisi. On peut donc le choisir suffisamment loin de la fissure, pour ne pas devoir estimer les variations du champ de contrainte au voisinage de la pointe de l'entaille. L'expression de cette intégrale introduite par Rice et Cherpanov [4] est

$$J = \int_{\Gamma} W dy - \vec{T} \frac{\partial \vec{u}}{\partial x} ds \quad (\text{eq. III-5})$$

$\vec{T} = \vec{T} \cdot \vec{n}$  étant le vecteur contrainte en un point M du contour  $\Gamma$ , de normale  $\vec{n}$  orientée vers l'extérieur,  $\vec{u}$  le vecteur déplacement au même point et  $W$  la densité de potentiel élastique dont dérivent les contraintes. L'axe  $x$  est dans le prolongement de l'entaille, et est orthogonal à l'axe  $y$ .  $ds$  désigne un élément de surface du contour (l'abscisse curviligne dans le cas plan).

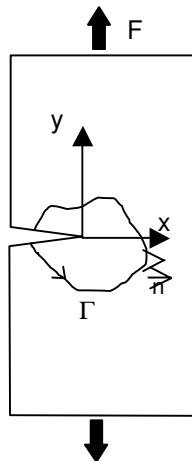


Figure III-3 : Schéma d'un contour  $\Gamma$  sur une éprouvette entaillée.

La valeur de l'intégrale peut être calculée de deux manières, à partir de données expérimentales, ou à partir de l'intégration du champ des contraintes, lequel a été calculé préalablement.

L'intégrale  $J$  a la propriété d'être égale au taux de restitution d'énergie lorsque  $\Gamma \rightarrow 0$ . Comme  $J$  est indépendant du contour, on peut donc aussi écrire

$$J = -\frac{1}{e} \left( \frac{\partial U_m}{\partial c} \right)_\lambda = \mathcal{G} \quad (\text{eq. III-6})$$

avec  $U_m$  l'énergie mécanique totale du système et  $e$  l'épaisseur de l'éprouvette. Expérimentalement  $J$  peut être calculée en mesurant la surface (à déplacement ou charge imposé) comprise entre les courbes correspondant à une fissure de longueur  $c$  et une fissure de longueur  $c+dc$ .

D'autres méthodes de détermination expérimentale ont également été développées. Les valeurs obtenues expérimentalement correspondent aux valeurs calculées par ordinateur en intégrant des champs de contrainte[5].

$J$  représente la libération d'énergie correspondant à une avancée infinitésimale de la fissure.  $J$  est donc une autre expression du taux de restitution d'énergie  $\mathcal{G}$  utilisé en élasticité linéaire.

#### Le critère de Griffith.

A partir de cet outil qu'est le taux de restitution d'énergie, Griffith[6] a proposé une nouvelle approche énergétique pour décrire la propagation de fissure. Pour qu'une entaille se propage d'une longueur  $dc$ , le matériau a besoin de rompre des liaisons et de créer une nouvelle surface, à savoir les deux bords de la nouvelle entaille. Cela requiert de l'énergie. Griffith a donc défini un critère de propagation (dans les matériaux élastiques) : l'entaille peut se propager seulement si l'énergie restituée est suffisante pour créer les nouvelles surfaces :

$$\mathcal{G} \geq \mathcal{G}_c = \Gamma_s \quad (\text{eq. III-7})$$

avec  $\Gamma_s$  l'énergie nécessaire à la création de surface (par unité de surface). Lorsque le critère de Griffith est satisfait, le taux de restitution d'énergie est alors égal à l'énergie de déchirure.

L'approche énergétique proposée par Griffith a été étendue au problème de la propagation de fissure dans les élastomères[1,2,6-13]. Le comportement particulier des élastomères pose un certain nombre de difficultés spécifiques : la présence de très grandes déformations, l'élasticité non linéaire (loi de comportement hyper-élastique), la présence de phénomènes de dissipation qui peuvent être prédominants.

## **2. Les différents modes de propagation.**

La façon de calculer le taux de restitution d'énergie varie selon la géométrie de l'éprouvette. En revanche l'énergie de déchirure est une donnée caractéristique du matériau. Dans les élastomères, elle varie en fonction de la vitesse de propagation de la fissure ( $v$ ) et de la température ( $T$ ). Elle est souvent décomposée sous la forme[8]

$$\Gamma(v, T) = \Gamma_0(1 + f(v, T)) \quad (\text{eq. III-8})$$

L'énergie de déchirure (mesurée via le taux de restitution d'énergie) a été mesurée pour différentes vitesses de propagation d'entaille dans des élastomères (Figure III-5). La Figure III-4 schématise l'allure des courbes obtenues[7,8,12,14]. On distingue trois régimes différents. Chacun correspond à un mode de propagation différent qui conduit à un faciès de rupture variable. Chacun de ces régimes peut être observé indépendamment de la géométrie de l'éprouvette utilisée. Ils sont donc bien liés à des propriétés du matériau. Bien que l'allure générale de la courbe (Figure III-4) soit commune à tous les élastomères, le type de propagation de fissure associé à chaque régime, dépend aussi de la nature de la matrice et des charges éventuellement introduites. Il convient donc de distinguer les modes de propagation des élastomères qui ne cristallisent pas, comme le SBR, du caoutchouc naturel qui cristallise sous tension.

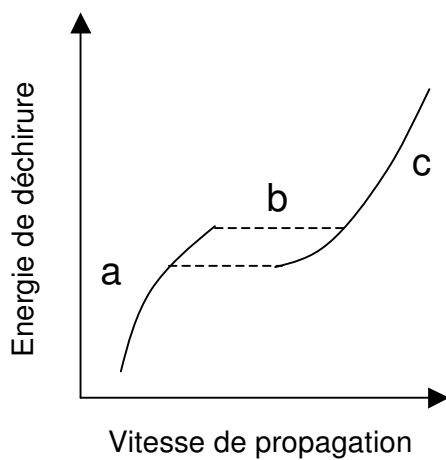


Figure III-4 : Courbe théorique de l'évolution du taux de restitution d'énergie en fonction de la vitesse de propagation de la fissure.

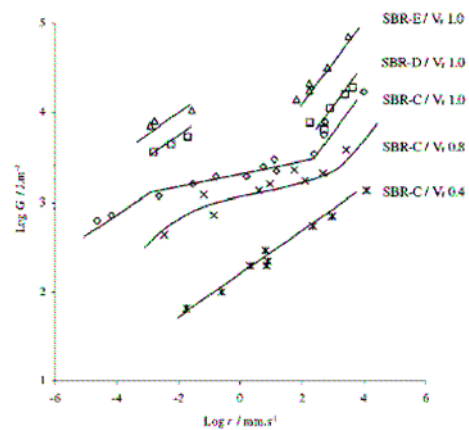


Figure III-5 : Evolution de l'énergie de déchirure en fonction de la vitesse de propagation pour des échantillons à différents taux de noir de carbone et taux de réticulation[12].

Comparons la valeur de l'énergie de déchirure avec celle nécessaire pour rompre simplement une éprouvette en cassant les chaînes sans dissipation. Lake et Thomas[15,16] ont estimé cette énergie en supposant que pour rompre une chaîne de  $n$  monomères, il faut rompre chacune des liaisons entre monomère de la chaîne. Ainsi, il est possible d'évaluer l'énergie nécessaire pour casser les chaînes coupant une surface d'aire unitaire [15]:

$$E_s = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} N \frac{l}{2} n^{\frac{3}{2}} e \quad (\text{eq. III-9})$$

avec  $l$  la longueur d'un segment statistique,  $N$  le nombre de chaîne par unité de volume,  $e$  l'énergie nécessaire pour rompre une liaison entre monomère et  $n$  le nombre de monomère dans une chaîne.

L'énergie de déchirure estimée, en ne considérant que la rupture des chaînes est de l'ordre de 0,5 J/m<sup>2</sup>. La valeur estimée est bien plus faible que celles mesurées expérimentalement comme cela est visible sur la Figure III-5. En effet on observe une variation sur 5 ordres de grandeur de l'énergie de déchirure. Cela montre que la dissipation est prépondérante. Cela



montre l'importance des phénomènes de dissipation dans la résistance à la propagation de fissure des élastomères.

#### 2.1. Les élastomères non cristallisables.

##### Une propagation « directe ».

Les régimes à faible vitesse de propagation de fissure conduisent à des faciès de rupture rugueux comme visible dans la colonne « région A » de la Figure III-6. Il a été proposé que la rugosité est liée à la croissance de cavités en tête de fissure [12,17].

A grande vitesse de propagation d'entaille, le faciès de rupture est lisse, comme cela est visible dans la colonne « région C » de la Figure III-6. Il est comparable à celui observé dans le cas des polymères vitreux[11]. En effet, une propagation rapide induit une sollicitation rapide des chaînes du matériau ce qui est équivalent en terme de dynamique moléculaire à une diminution de la température. On peut alors supposer que localement la transition vitreuse est dépassée et en conséquence, que le module élastique est beaucoup plus élevé. La forte valeur du module ne permettrait pas aux cavités de se développer, ce qui aboutirait à une rupture de type fragile et à un faciès de rupture lisse.

Entre ces deux régimes, on observe un régime de propagation de type « stick slip », pour lequel on a un faciès de rupture intermédiaire, à savoir un mélange de zones rugueuses et de zones lisses.

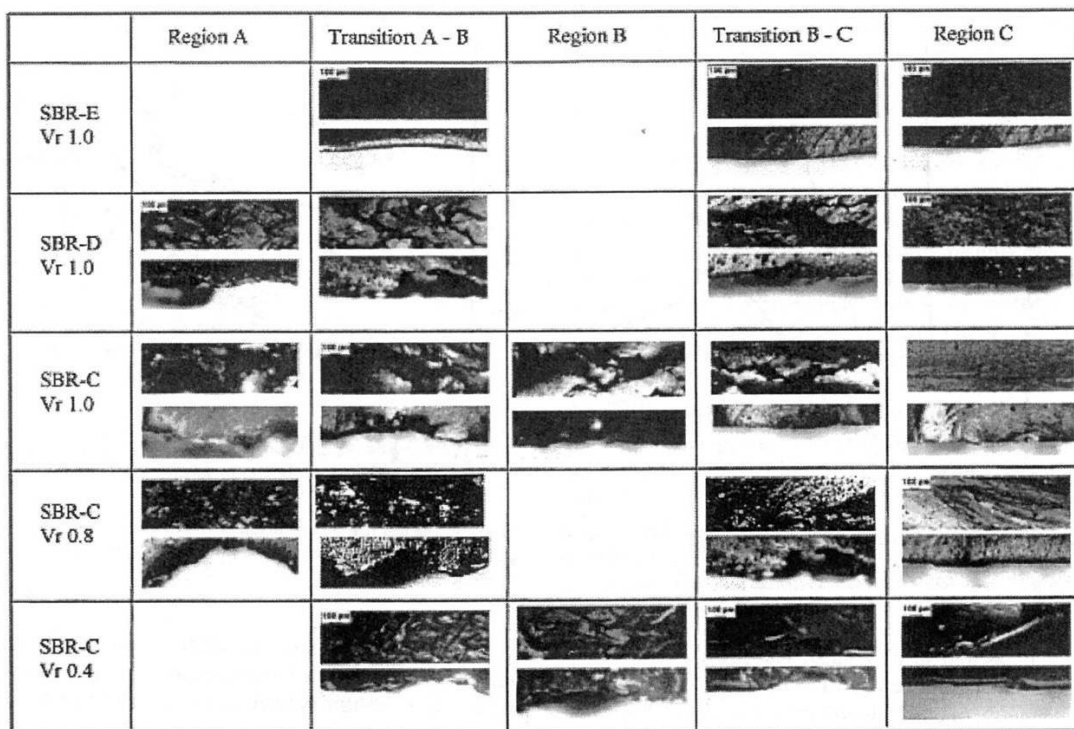


Figure III-6 : Images microscopiques des faciès de rupture pour différents types de SBR [12]. Le SBR\_E contient du noir de carbone ; le SBR\_D est fortement vulcanisé, et le SBR\_C est gonflé avec du dibutyl adipate. La fissure se propage de la droite vers la gauche.

##### La propagation en dent de scie

Dans la zone de propagation b de la Figure III-4, il apparaît un mode de propagation particulier appelé « propagation en dents de scie » (ou *knotty tearing*), qui est une variante du

mode propagation par à coups (*stick slip*). La Figure III-7 schématise l'évolution de la force de traction obtenue dans la géométrie pantalon. Ce phénomène a fait l'objet de nombreuses études. Stacer et Yango[18] ont étudié les contraintes de propagation (force maximale) et d'arrêt (force minimale) de la propagation de fissure. Ils ont mesuré des distributions différentes d'amorçage et d'arrêt de la propagation et en ont déduit que les phénomènes responsables des deux étapes devaient être différents. Cependant ces phénomènes ne sont toujours pas identifiés [18].

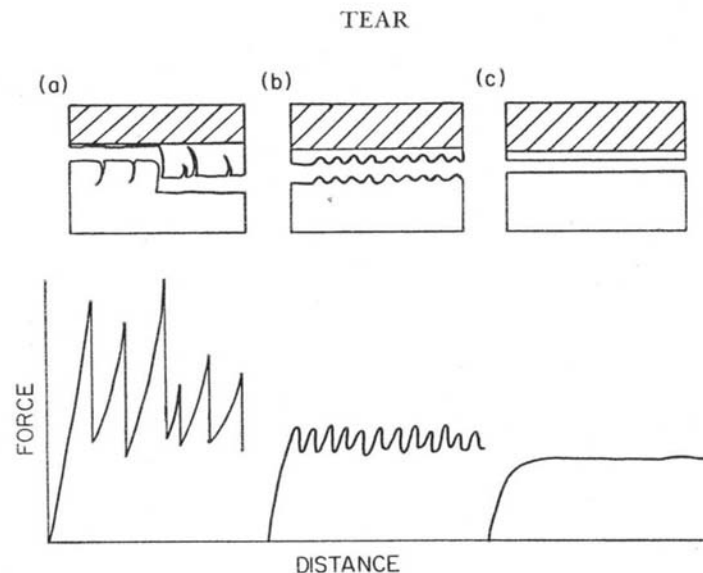


Figure III-7 : Comparaison des profils de rupture et de l'évolution de la force correspondant pour différents types de propagation [18].

Ce mode de propagation en dents de scie n'est pas toujours présent. En effet, il nécessite une grande anisotropie du matériau, et donc une certaine mobilité des chaînes. Greensmith[19] s'est intéressé au domaine d'existence de ce mode de propagation. Ainsi, pour observer une propagation en dents de scie, il faut que l'éprouvette soit à une température située entre 100 et 150°C au dessus de la température de transition vitreuse.

#### 2.2. Le caoutchouc naturel.

Le taux de restitution d'énergie évolue également selon la courbe décrite Figure III-4 pour des éprouvettes de caoutchouc naturel. A faible et à grande vitesse de propagation, des faciès de rupture proches de ceux observés dans le cas du SBR sont observés. Les modes *stick slip* et *knotty tearing* sont également présents dans le caoutchouc naturel[14,19,20].

En revanche, un nouveau mode de propagation présentant des instabilités apparaît dans le cas d'un caoutchouc naturel renforcé.

En 1934, Busse[21] a observé un phénomène particulier dans du caoutchouc naturel renforcé avec du noir de carbone, alors qu'il étudiait la propagation de fissure. En effet, la fissure ne se propageait pas perpendiculairement à la direction de traction, mais bifurquait dans la direction de traction. Après s'être propagée suivant la direction de traction, elle s'arrêtait et une nouvelle rotation apparaissait depuis le milieu de l'entaille. De nouveau elle bifurquait, se propageait dans la direction de traction et s'arrêtait. Ce phénomène est appelé rotation d'entaille. Il a depuis fait l'objet de nombreuses études[15,18,22-25], mais demeure encore inexpliqué.

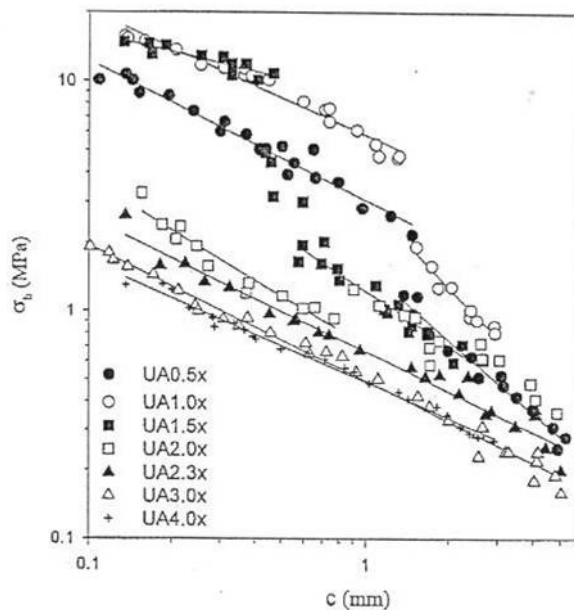
### **3. Influence des paramètres de formulation sur la propagation de fissure.**

Ce paragraphe fait la synthèse des différents travaux et approches qui ont été faites pour comprendre la résistance à la propagation de fissure dans le caoutchouc naturel renforcé et le rôle des rotations d'entailles.

#### **3.1. La densité de réticulation.**

La densité de réticulation est un paramètre clé concernant les propriétés mécaniques du matériau. Hamed et Rattamsom[24,26] ont montré qu'il existait un optimum de densité de réticulation au regard des propriétés de résistance à la propagation de fissure. En effet un taux de réticulation trop faible ne permet pas d'assurer la cohésion du matériau. Un taux de réticulation trop élevé réduit le caractère élastique et diminue la mobilité des chaînes. La capacité du matériau à dissiper de l'énergie est alors amoindrie.

Il est également intéressant de noter qu'il semble exister une taille critique d'entaille à partir de laquelle on a une discontinuité de la contrainte à la rupture comme cela est visible sur la Figure III-8. Hamed[23] associe cette chute de la contrainte à la rupture à la cristallisation induite. En effet pour des petites tailles d'entaille, le matériau atteint le seuil de cristallisation en masse avant la contrainte à la rupture, au delà d'une certaine taille critique, ce n'est plus le cas. De même il existe un taux de réticulation limite à partir duquel on n'observe plus de taille d'entaille critique. La cristallisation n'a pas été vérifiée.



**Figure III-8 : Influence de la profondeur d'entaille sur la contrainte à la rupture pour des éprouvettes de caoutchouc naturel avec différents taux de réticulation (le chiffre indique la quantité de soufre par rapport à l'échantillon de référence UA1)[26]**

#### **3.2. Le taux de charge.**

Les charges sont ajoutées à la matrice afin d'améliorer ses propriétés mécaniques. Medalia[7] a mis en évidence que pour avoir un effet bénéfique, les agrégats de noir de carbone doivent

avoir une taille micrométrique, et présenter une interface charge-matrice cohésive (indépendamment du type d'interaction).

Hamed[25,27] s'est intéressé à l'influence du taux de noir de carbone (N115) sur la résistance à la propagation de fissure. Il est intéressant de constater que le comportement du matériau vis-à-vis de l'évolution du taux de réticulation est le même que vis à vis du taux de charge. En effet il existe une taille critique d'entaille (voisine de 1mm), à partir de laquelle on observe une discontinuité de la contrainte à la rupture, et cette taille critique disparaît quand le taux de charge dépasse 15 phr (ce qui doit correspondre au seuil de percolation).

Etonnamment, la présence de charges n'améliore pas la résistance à la propagation de fissure. En effet la contrainte à la rupture d'une éprouvette de NR chargée entaillée est plus faible que celle du NR pur dans le cas de taux de charge inférieur à 40 phr. Aucune de ces éprouvettes ne présente de rotations d'entaille.

Une étude de conductivité[28] sur des éprouvettes chargées au noir de carbone, a permis de mettre en évidence une organisation des charges à l'état étiré. En effet, sous traction, les charges ont tendance à s'aligner dans la direction de celle-ci, favorisant ainsi une anisotropie du matériau.

#### 4. La propagation de fissure en fatigue.

La propagation de fissure a également fait l'objet d'études dans le cas d'une sollicitation cyclique[1,2,13,23,29-31]. L'évolution de la propagation de la fissure par cycles en fonction du taux de restitution d'énergie a été mesuré et les résultats obtenus présentés Figure III-9.

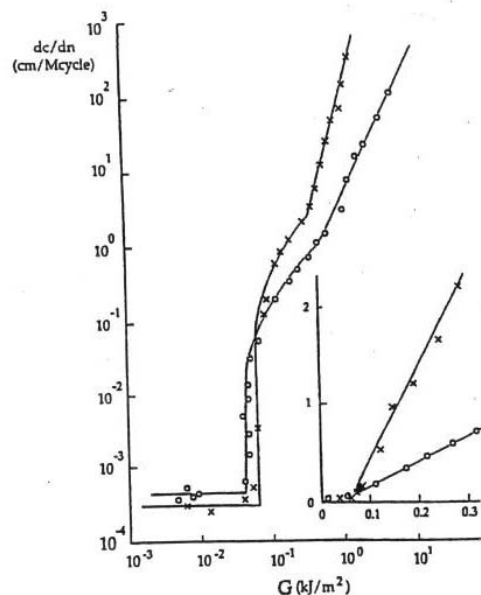


Figure III-9 : Evolution du taux de propagation de la fissure par cycle en fonction du taux de restitution d'énergie, pour des éprouvettes de caoutchouc naturel (o) et de SBR (x). Le graphique principal est en échelle logarithmique alors que le grossissement de la région proche du croisement des deux courbes est en échelle linéaire.[2,32]

Comme dans le cas d'un essai en traction simple, on observe une augmentation du taux de restitution d'énergie avec la vitesse de propagation de la fissure. Cette variation décrit

différents régimes de propagation. Pour les vitesses de propagation rapide, on a une évolution de la vitesse de propagation en loi de puissance par rapport au taux de restitution d'énergie.[13],

Pour des vitesses de propagation de l'ordre du cm par cycle, on a une relation linéaire entre la vitesse et le taux de restitution d'énergie.

Enfin pour les faibles vitesses de propagation, en dessous de  $G_0$  il n'y a pas de dépendance vis à vis du taux de restitution d'énergie. En effet, dans ce régime, la propagation de la fissure est souvent attribuée à l'ozone[32,33].

L'influence de la contrainte minimale du cycle a ainsi été étudiée. Il s'avère que le maintien d'une contrainte résiduelle lors de la décharge du cycle, permet d'augmenter la durée de vie de l'éprouvette[21].

Ensuite les faciès de rupture observés dans le cas d'une propagation cyclique présentent les mêmes instabilités que celles observées dans les essais de traction simple.

Enfin comme dans le cas d'essais de traction simple sur des éprouvettes entaillées, le caoutchouc naturel présente une bien meilleure résistance à la propagation de fissure. Les différentes observations[1] attribuent encore une fois ces propriétés à la cristallisation induite. Cependant cette hypothèse n'a pas été vérifiée expérimentalement.

## **5. Etude locale du fond d'entaille.**

L'étude énergétique de la propagation de fissure a permis de définir des critères de rupture et de caractériser les différents modes de propagation. Cependant, elle ne donne aucun renseignement sur les mécanismes qui ont lieu à l'échelle locale en tête de fissure. Nous allons donc présenter dans cette partie les descriptions mécaniques des phénomènes qui interviennent en tête de fissure.

### **5.1. L'amplification des contraintes.**

Rappelons d'abord le cas simple d'un matériau homogène, isotrope et qui a un comportement élastique linéaire jusqu'à la rupture, et qui se déforme peu. On parle alors de rupture fragile à l'échelle macroscopique (ce qui n'exclut pas de la ductilité à l'échelle microscopique). On se restreint ici à des problèmes bidimensionnels en déformation et contrainte planes.

La présence d'un trou de petite taille dans une plaque en traction uniforme produit une concentration de contrainte localisée au bord du trou, comme indiqué sur la Figure III-10. Cette concentration de contrainte est caractérisée par le coefficient d'amplification des contraintes noté  $k$  qui est le rapport de la contrainte locale sur la contrainte appliquée loin du trou. Inglis[34] a calculé l'évolution du champ des contraintes au voisinage d'un trou elliptique de grand axe  $2c$  et de petit axe  $2b$ , percé dans une plaque de taille grande devant les dimensions du trou et étiré dans la direction du petit axe.

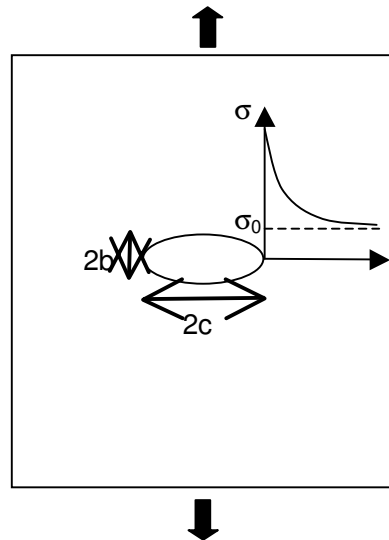


Figure III-10 : Concentration de contrainte autour d'un trou elliptique.

Au voisinage des sommets du grand axe apparaît une forte concentration de la contrainte de traction. Sa valeur maximale  $\sigma_m$  en bord de l'ellipse est donné par :

$$k = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} = 1 + 2\frac{c}{b} = 1 + 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (\text{eq. III-10})$$

avec  $\rho$  le rayon de courbure en extrémité du grand axe ( $c\rho=b^2$ ).

Cette solution peut s'appliquer à une entaille qui aurait un rayon fini en fond d'entaille. Le coefficient de concentration des contraintes  $k$ , et par suite la contrainte, augmentent très rapidement avec l'aplatissement de l'ellipse de sorte que rapidement on a

$$k = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} \approx 2\frac{c}{b} = 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (\text{eq. III-11})$$

La contrainte de traction diminue pour tendre vers  $\sigma_0$  quand on s'éloigne de l'ellipse le long du grand axe. Quand  $\rho$  tend vers 0,  $\sigma_m$  diverge. Les variations de contrainte au voisinage du fond d'entaille ( $r \ll c$ ), pour une entaille infiniment mince, ont été décrites par Westergaard[35] dans le cas d'un matériau élastique linéaire :

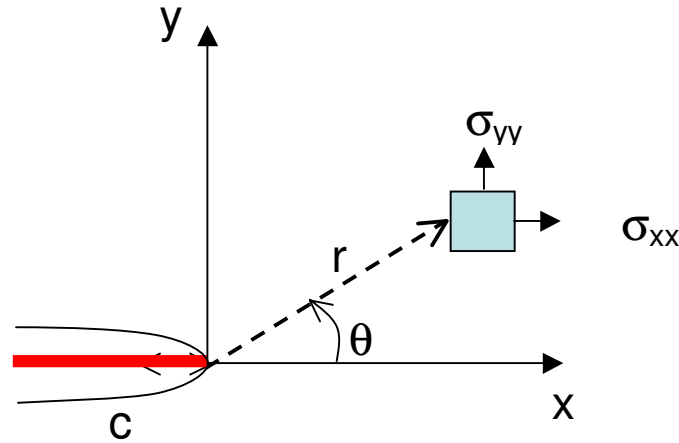


Figure III-11 : Schématisation de la fissure.

$$\sigma_{xx} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 - \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \sin \left( \frac{3\theta}{2} \right) \right) \quad (\text{eq. III-12})$$

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left( 1 + \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \sin \left( \frac{3\theta}{2} \right) \right) \quad (\text{eq. III-13})$$

où  $r$  et  $\theta$  sont les coordonnées polaires du point où la contrainte est calculée.

La contrainte au voisinage du fond d'entaille évolue en fonction de  $\frac{K_I}{\sqrt{r}}$  où  $K_I$  est le facteur d'intensité de contrainte ; il dépend de la géométrie de l'éprouvette et de la fissure (ici  $K_I = \sigma_0 \sqrt{\pi c}$ ) dans le cas de la propagation d'une fissure en mode I (ouverture de fissure). Ce champ de contrainte correspond à un champ de déplacement dont en particulier la composante selon Oy  $u_y$ , pour  $\theta=\pi$  (c'est-à-dire l'ouverture de la fissure) est de la forme :

$$u_y = \frac{4K_I}{E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \quad (\text{eq. III-14})$$

Un tel modèle pose problème dans le cas de  $r$  tendant vers 0. En effet il prédit une divergence de la contrainte, ce qui n'est pas physiquement possible. En réalité, la divergence est levée car les matériaux ne sont pas parfaitement élastiques. D'autres phénomènes tels que la plasticité peuvent apparaître en fond d'entaille. Irwin[36] a donc proposé un modèle dans lequel le matériau garde ses propriétés élastiques jusqu'à une contrainte seuil, à partir de laquelle une zone plastique de rayon  $r_0$  apparaît en tête de fissure. A l'extérieur de cette zone les champs de contrainte correspondent pratiquement à ceux donnés par les théories élastiques à un léger décalage d'origine près, comme indiqué sur la Figure III-12.

L'état critique de la fissure (amorçage) sera atteint lorsque les contraintes sur le cercle de rayon  $r_0$  vérifieront certaines relations caractéristiques du matériau.

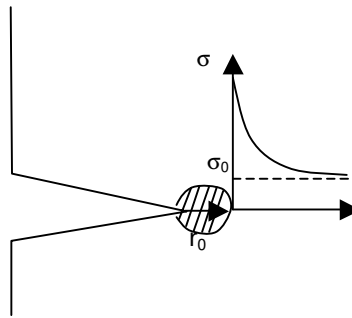


Figure III-12 : Schéma du modèle d'Irwin[36].

La description de la zone plastique en tête de fissure a suscité un grand intérêt. Pour lever la divergence des contraintes, Dugdale[37] introduit une zone plastique dans laquelle les efforts sont constants, égaux à la limite de plasticité du matériau. Ce modèle permet de calculer la taille de la zone plastifiée en tête de fissure, en fonction de la taille de la fissure et de la contrainte microscopique

Pour lever la divergence des contraintes, Barrenblatt[38] a lui émis l'hypothèse de forces de cohésion confinées dans le plan de la fissure au voisinage de sa pointe. Physiquement, bien que les liaisons soient rompues, les atomes des deux lèvres continuent de s'attirer, tant que l'écartement des deux lèvres n'est pas trop grand. La force de cohésion introduite ici, varie de manière non linéaire avec l'ouverture de la fissure, ce qui rend ce modèle moins facile à utiliser que le modèle élastique. Il définit également un profil d'ouverture de la fissure non plus circulaire, mais en forme de bec, dont le profil varie comme  $x^{3/2}$ .

#### 5.2. La ténacité

Un critère de rupture, condition d'amorçage de la propagation de fissure en mode d'ouverture s'écrit

$$K \geq K_c$$

Le facteur d'intensité de contrainte  $K$ , qui est uniquement fonction du chargement  $\sigma$  et de la géométrie, en particulier de la taille de l'entaille  $c$ , est solution d'un problème d'élasticité linéaire.  $K_c$  est une caractéristique intrinsèque du matériau appelé **ténacité**. Comme  $K$  varie comme  $\sigma_0 \sqrt{\pi c}$ , ce critère donne la taille d'entaille critique pour un niveau de contrainte donné, ou la contrainte critique pour une taille d'entaille donnée. L'unité de mesure de la ténacité est le  $MPa\sqrt{m}$ . Elle est déterminée expérimentalement par la mesure du taux de charge critique provoquant la rupture d'éprouvettes normalisées pré entaillées pour lesquelles la forme analytique de  $K(\sigma, c)$  est connue.

$\mathcal{G}$  et  $K$  sont reliés pour un matériau élastique, de telle sorte qu'à la condition  $K \geq K_c$ , il y a une condition équivalente  $\mathcal{G} \geq \mathcal{G}_c = \Gamma_s$

#### 5.3. Les limites de l'approximation d'amplification des contraintes.

Le calcul du facteur d'amplification des contraintes est une approximation satisfaisante du champ de contrainte dans le cas de matériaux à faible taux de déformation, restant dans un domaine d'élasticité linéaire. Or les élastomères se déforment énormément jusqu'à avoir des rayons de courbure en fond d'entaille de l'ordre de la profondeur d'entaille. On sort alors des



approximations faites dans le calcul, et l'évolution du champ des contraintes devient relativement difficile à calculer. De plus, le comportement des élastomères à grande déformation sort du cadre de l'élasticité linéaire.

Les phénomènes locaux liés à la propagation de fissure ont donc peu pu être étudiés dans les élastomères[39,40]. Thomas et al[39] s'y sont intéressés et ont montré sur des bandes entaillées et des expériences de cisaillement pur qu'il existait une relation entre le taux de restitution d'énergie et le diamètre de l'entaille, ou plus précisément qu'il était possible d'estimer le taux de restitution d'énergie à partir de la déformation du voisinage du fond d'entaille. Dans une seconde partie ils étudient la propagation de fissure et montrent une relation entre la densité d'énergie à la rupture, le taux de restitution d'énergie et le diamètre de l'entaille.

Dans les caoutchoucs (grande déformation, loi de comportement non linéaire) les champs de contrainte et de déformation (cf (eq. III-12)) sont difficiles à calculer ou à modéliser[15].

#### 5.4. La cristallisation en fond d'entaille.

Dans le cas du caoutchouc naturel, la cristallisation en fond d'entaille est souvent évoquée comme un paramètre nécessaire à l'apparition des rotations. Lee et Donovan[41] ont mis en évidence la présence de la cristallisation en fond d'entaille. Plus tard Trabelsi *et al*[42,43] l'ont même cartographiée dans le cas d'une éprouvette entaillée, étirée à un  $\lambda$  donné. La figure 9 présente la cartographie obtenue. On remarque qu'effectivement le matériau cristallise en fond d'entaille, avant que l'échantillon ne soit complètement cristallin. Notons que la cristallisation en amont de la tête de fissure s'étend sur une distance de 200 $\mu$ m environ. La zone de cristallisation en tête de fissure croît avec le taux de déformation de l'éprouvette.

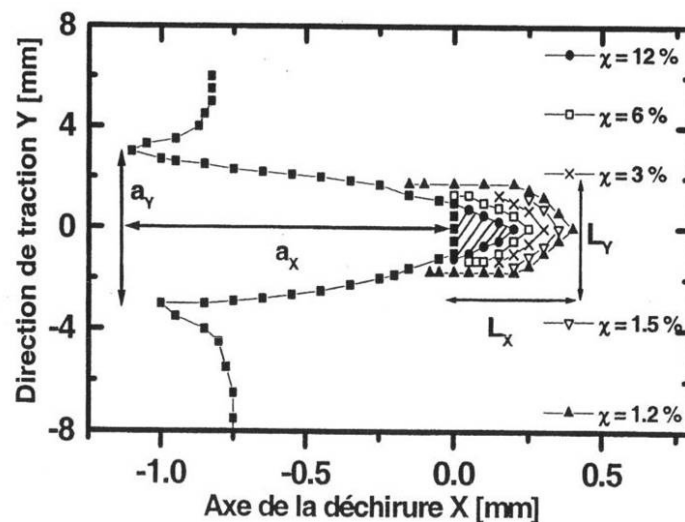


Figure III-13 : Carte des iso intensités au fond d'une entaille pour du NR pur étiré à  $\lambda=2.1$ [44].  $\chi$  est le pourcentage de cristallinité mesurée sur chaque ligne.

Lee et Donovan[41] ont montré que l'ajout de noir de carbone avait pour effet d'accroître la zone de cristallisation en tête de fissure.

On remarque également que la cristallisation ne se produit pas qu'en bout de fissure. A 100 $\mu$ m en aval du fond d'entaille le matériau est en effet encore cristallisé.

## **6. Conclusion**

La propagation de fissure dans les élastomères a principalement été étudiée macroscopiquement par des bilans énergétiques. L'introduction du taux de restitution d'énergie a permis de décrire les différents modes de propagation de fissures. Parmi ces différents modes observés, il en existe un qui présente des instabilités de propagation. Dans le cas du caoutchouc naturel renforcé, ces instabilités sont très prononcées et portent le nom de rotation d'entaille. On peut se demander si, en présence des instabilités, les propriétés ultimes du matériau sont améliorées ou détériorées. L'origine et le rôle des instabilités dans l'augmentation de la résistance à la rupture ne sont toujours pas décrits. Ces questions, essentielles pour l'amélioration de la résistance à la propagation de fissure, ont donc motivé certaines études réalisées au cours de ma thèse et qui seront présentées au chapitre 5.

La mécanique essaie de décrire de manière locale les variations de contrainte et de déformation en tête de fissure, pour comprendre les mécanismes d'avancée d'entaille. Cependant les hypothèses d'élasticité linéaire des modèles développés ne sont plus satisfaites. De plus la forme des fissures observées dans le caoutchouc naturel est très différente et présente un fond d'entaille plat. A l'appui de ces différents modèles, nous essaierons de décrire les phénomènes microscopiques qui interviennent en fond d'entaille, et qui sont responsables de la présence des rotations.

Enfin, les paramètres de formulation, comme le taux de réticulation et le taux de charge, ainsi que la capacité du matériau à cristalliser jouent un rôle important dans la propagation de fissure ; ces paramètres feront donc l'objet d'une attention particulière dans les différentes études. Une étude approfondie de la cristallisation sera également menée au chapitre 3.

Références bibliographiques

1. G.J.LAKE, A.SAMSURI, S.C.TEO, and J.VAJA Time-dependent fracture in vulcanized elastomers, *Polymer*, 1991, vol 32, p.2963 - 2975
2. G.J.LAKE Fatigue and fracture of elastomers, *Rubber chemistry and technology*, 1995, vol 68, p.435 - 458
3. A.N.GENT, P.B.LINDLEY, and A.G.THOMAS Cut growth and fatigue of rubbers. I. The relationship between cut growth and fatigue, *journal applied polymer science*, 1964, vol 8, p.455 - 466
4. J.R.RICE A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notched cracks, *J.appl.Mech.*, 1968, vol 379,
5. N.AIT HOCINE, M.NAIT ABDELAZIZ, H.GHFIRI, and G.MESMACQUE Evaluation of the energy parameter J on rubber-like materials : comparison between experimental and numerical results, *Engineering Fracture Mechanics*, 1996, vol 55, p.919 - 933
6. A.A.GRIFFITH The phenomena of rupture and flow in solids, *Philisophical Transaction of the royal Society A*, 1920, vol 221, p.163 - 198
7. Avrom I.Medalia, Effect of carbon black on ultimate properties of rubber vulcanizates,
8. B.N.J.PERSSON, O.ALBOHR, G.HEINRICH, and H UEBA Crack propagation in rubber-like materials, *journal of physics : Condensed matter*, 2005, vol 17, p.1071 - 1142
9. D.J.LEE and J.A.DONOVAN Critical J-integral and tearing energies for fracture of reinforced natural rubber, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 1985, vol 4, p.137 - 147
10. D.J.LEE and J.A.DONOVAN Mixed mode I et II fracture of carbon black filled natural rubber, *International Journal of Fracture*, 1987, vol 34, p.41 - 55
11. G.J.LAKE, C.C.LAWRENCE, and A.G.THOMAS High-speed fracture of elastomers : Part 1, *Rubber chemistry and technology*, 2000, vol 73, p.801 - 817
12. K.TSUNODA, J.J.C.BUSFIELD, C.K.L.DAVIES, and A.G.THOMAS Effect of materials variables on the tear behaviour of a non-crystallising elastomer, *journal of materials science*, 2000, vol 35, p.5187 - 5198
13. A.G.THOMAS The development of fracture mechanics for elastomers, *Rubber chemistry and technology*, 1995, vol 67, p.G50 - G60
14. A.KADIR and A.G.THOMAS Tear behavior of rubber over a wide range of rates, *Rubber chemistry and technology*, 1980, vol 54, p.15 - 23

15. G.MARTIN BORRET. *Sur la propagation de fissure dans les elastomères*. Thèse : 1998
16. G.J.LAKE and A.G.THOMAS The strength of highly elastic materials, *Proc.R.Soc.A*, 1967, vol 300, p.108 - 119
17. A.N.GENT and C.T.R.PULFORD Micromechanics of fracture in elastomers, *journal of materials science*, 1984, vol 19, p.3612 - 3619
18. R.G.STACER, L.C.YANYO, and F.N.KELLEY Observations on the tearing of elastomers, *Rubber chemistry and technology*, 1985, vol 58, p.421 - 435
19. H.W.GREENSMITH Rupture of rubber IV. Tear properties of vulcanizates containing carbon black, *Journal of polymer science*, 1956, vol 21, p.175 - 187
20. J.GLUCKLICH and R.F.LANDEL The tearing Test as a means for estimating the ultimate properties of rubber, *journal of applied polymer science*, 1976, vol 20, p.121 - 137
21. W.F.BUSSE Tear resistance and structure of rubber, *Ind.Eng.Chem*, 1934, vol 26, p.1194 - 1199
22. A.N.GENT, M.RAZZAGHI-KASHANI, and G.R.HAMED Why do cracks turn sideways?, *Rubber chemistry and technology*, 2008, vol 76, p.122 - 131
23. G.R.HAMED, H.J.KIM, and A.N.GENT Cut growth in vulcanizates of natural rubber, cis-polybutadiene, and 50/50 blend during single and repeated extension, *Rubber chemistry and technology*, 1996, vol 69, p.807 - 818
24. G.R.HAMED and N.RATTANASOM Effect of crosslink density on cut growth in black-filled natural rubber vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 2002, vol 75, p.935 - 941
25. G.R.HAMED and A.A.AL-SHENEPER Effect of carbon black concentration on cut growth in NR Vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 2008, vol 76, p.436 - 459
26. G.R.HAMED and N.RATTANASOM Effect of density on cut growth in gum natural rubber vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 2002, vol 75, p.323 - 332
27. G.R.HAMED and B.H.PARK The mechanism of carbon black reinforcement of SBR and NR vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 1999, vol 72, p.946 - 959
28. K YAMAGUCHI, J.J.C.BUSFIELD, and A.G.THOMAS Electrical and mechanical behavior of filled elastomers. I. The effect of strain., *Journal of polymer science*, 2003, vol 41, p.2079 - 2089
29. G.J.LAKE Fracture mechanics and its application to failure in rubber articles, *Rubber chemistry and technology*, 1983, vol 76, p.567 - 591
30. W.V.MARS and A.FATEMI Fatigue crack nucleation and growth in filled natural rubber, *Fatigue fract engng Mater Struct*, 2003, vol 26, p.779 - 789

31. W.V.MARS and A.FATEMI Nucleation and growth of small fatigue cracks in filled natural rubber under multiaxial loading, *J Mater Sci*, 2006, vol 41, p.7324 - 7332
32. G.J.LAKE and P.B.LINDLEY *journal of applied polymer science*, 1965, vol 9, p.2031 -
33. G.J.LAKE and P.B.LINDLEY *journal of applied polymer science*, 1966, vol 10, p.325 -
34. C.E.INGLIS *Trans.inst.Naval Architects*, 1913, vol 60, p.219 - 230
35. H.M.WESTERGRAAD Bearing pressures and cracks, *J.appl.Mech.*, 1939, vol 6, p.49 - 53
36. G.R.IRVIN Analysis of stresses and strain near the end of a crack traversing a plate, *Trans.ASME Journal of applied mechanics*, 1948, vol 24, p.361 - 364
37. D.S DUGDALE Yielding of steel sheets containing slits, *J.of the Mechanics and Physics of Solid*, 1960, vol 8, p.100 - 104
38. G.I BARENBLATT The mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture, *Adv.Appl.Mech.*, 1962, vol 7, p.55 - 129
39. A.G.THOMAS Rupture of Rubber. II. The strain concentration at an incision, *journal of applied polymer science*, 1955,
40. P.G.DE GENNES Soft adhesives, *langmuir*, 1996, vol 12, p.4497 - 4500
41. D.J.LEE and J.A.DONOVAN Microstructural changes in the crack tip region of carbon-black-filled natural rubber, *Rubber chemistry and technology*, 1987, vol 60, p.910 - 923
42. S.TRABELSI, P-A.ALBOUY, and J.RAULT Stress-Induced crystallization around a crack tip in natural rubber, *Macromolecules*, 2002, vol 35, p.10054 - 10061
43. S.TRABELSI, P-A.ALBOUY, and J.RAULT Stress-induced crystallization properties of natural and synthetic cis-polyisoprene, *Rubber chemistry and technology*, 2004, p.303 - 316
44. SONDES TRABELSI. *Etude Statique et Dynamique de la cristallisation des elastomeres sous tension*. Thèse : 2002

# **IV. Les matériaux d'étude**

<b><i>Les matériaux d'étude</i></b> .....	<b>59</b>
<b>1. Le choix des matériaux</b> .....	<b>61</b>
<b>2. Les réactifs</b> .....	<b>61</b>
2.1. La matrice .....	61
2.2. Le système de renfort .....	64
2.3. Les antioxydants .....	65
2.4. Le système de vulcanisation .....	66
<b>3. Les formulations</b> .....	<b>68</b>
<b>4. Synthèse</b> .....	<b>72</b>
4.1. La pesée .....	72
4.2. Le mélangeage .....	72
4.3. L'accélération .....	74
4.4. La vulcanisation .....	74
<b>5. Caractérisations</b> .....	<b>76</b>
5.1. Dispersion des charges .....	76

## 1. Le choix des matériaux

L'objectif de cette thèse est de comparer les propriétés de renfort de la silice et du noir de carbone, avec comme perspective l'application du renfort des pneumatiques et plus spécifiquement de la bande de roulement. On a donc choisi de travailler sur les matériaux proches de ceux utilisés pour cette application.

Dans une première partie, les différents composants du matériau ainsi que leur rôle seront décrits. Puis nous détaillerons le protocole de fabrication des échantillons dont le schéma général est présenté Figure IV-1. Enfin dans une troisième partie nous présenterons les différentes caractérisations des échantillons utilisés : la dispersion des charges, les propriétés physiques, les test métiers. Toutes ces caractérisations permettent de comparer les différentes formulations les unes par rapport aux autres.

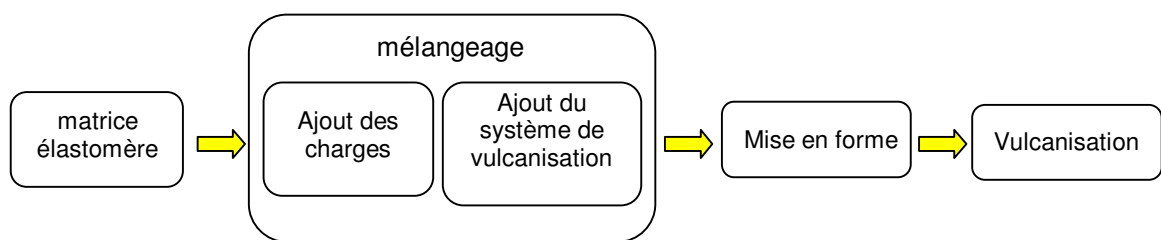


Figure IV-1 : Schéma de préparation des échantillons.

## 2. Les réactifs

### 2.1. La matrice

On compare de manière systématique deux matrices : le caoutchouc synthétique (SBR) et le caoutchouc naturel (NR).

#### Le SBR

##### *Données économiques*

Les élastomères synthétiques ont connu leur essor au cours de la seconde guerre mondiale. En effet les producteurs de caoutchouc naturel étant basés pour la plupart en Indonésie, Thaïlande et Malaisie, les voies d'approvisionnement ont rapidement été coupées par les forces japonaises de l'époque. Ces nouveaux caoutchoucs vont permettre dans un premier temps de se substituer au caoutchouc naturel, et vont connaître un nouveau développement afin de répondre à des conditions d'utilisation très spécifiques notamment liées aux huiles et à une température d'utilisation élevée. Cela ne va pas pour autant entraîner la disparition du caoutchouc naturel, mais un partage des marchés.

Aujourd'hui, les caoutchoucs synthétiques sont les élastomères les plus utilisés. En effet 59% des élastomères sont issus de la synthèse pétrochimique. Cela représentait en 2007 12 millions de tonnes d'élastomère. Les principaux producteurs sont les Etats Unis (20%), la Chine(16%), et le Japon (12%). La France quant à elle produit 5% du volume total des élastomères synthétiques.



### **Modes de Synthèse**

Le SBR peut être synthétisé selon deux modes de polymérisation : une polymérisation radicalaire en émulsion ou une polymérisation anionique en solution. Le choix du type de polymérisation dépend de la structure que l'on souhaite obtenir.

En effet les polymères en émulsion sont statistiques (répartition aléatoire des motifs styrène et des motifs butadiène). Si la polymérisation a lieu à chaud, elle conduira à des chaînes ramifiées, alors qu'à froid les chaînes sont plus linéaires. Dans les deux cas la distribution de taille de chaîne est large.

La voie de polymérisation en solution permet d'obtenir des distributions de longueur de chaînes étroites ou modérées et des structures linéaires ou branchées. La configuration des chaînes est statistique ou partiellement à bloc. Il existe une grande variété de caoutchoucs synthétiques de type SBR ayant des températures de transition vitreuse variables comprises entre -54 et -64°C. La température de transition vitreuse est contrôlée par le *ratio* de monomères styrène et butadiène.

### **Qualité de SBR utilisé**

Le caoutchouc synthétique est utilisé dans la bande de roulement des véhicules légers. Le SBR utilisé dans cette étude est un SBR 2525\_0. Les deux premiers chiffres indiquent la fraction de motifs vinyl, provenant d'une réaction de polymérisation ne faisant intervenir qu'une des deux doubles liaisons du butadiène. Les deux chiffres suivants indiquent la fraction de motifs styrène. Les 50% de motifs restant sont des motifs de buta 2-ène. Enfin le 0 final indique qu'aucune huile n'a été ajoutée au caoutchouc. Cette qualité de SBR a été choisie car sa température de transition vitreuse est relativement proche de celle du caoutchouc naturel.

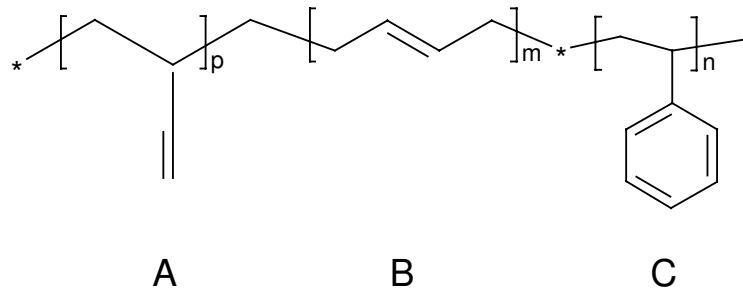


Figure IV-2 : Formule semi développée du SBR 2525, 25% de motif vinyl (A), 50% de motif but-2-ene (B), 25% de motif styrène (C).

### Le Caoutchouc naturel

#### **Données économiques**

La production mondiale de caoutchouc naturel était de 9,7 millions de tonnes en 2007, (et elle continue d'augmenter) ce qui représente 40% de la production mondiale d'élastomères (IRSG). Les principaux pays producteurs de caoutchouc naturel sont la Thaïlande, l'Indonésie et la Malaisie ; ils représentent à eux trois 72% de la production mondiale de caoutchouc naturel.

### Mode de Synthèse

Le caoutchouc naturel est un poly-isoprène (Figure IV-3), qui a la particularité d'avoir une très grande stéréorégularité. La Figure IV-3 présente la formule semi développée de l'isoprène, le monomère constitutif du caoutchouc naturel. Plus de 99,9% des motifs sont de configuration *cis*.

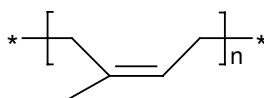


Figure IV-3 : Monomère du caoutchouc naturel.

Le caoutchouc naturel provient du latex (la sève) de l'hévéa. Il est en effet obtenu par coagulation du latex, une émulsion qui contient de 60 à 80% d'eau. De nombreuses espèces végétales produisent du latex, mais seules quelques unes sont exploitées dont l'hévéa (*hevea Brasiliensis*), qui produit une grande quantité de caoutchouc de bonne qualité. Le caoutchouc naturel, en plus de contenir des longues chaînes de poly-isoprène contient également de nombreuses impuretés (protéines, etc.). Le Tableau 2 indique la composition moyenne du caoutchouc naturel. De nombreuses personnes attribuent une partie de ses propriétés à la présence de ces impuretés.

composant	pourcentage
Polyisoprène	94%
extrait acétonique	2,5 %
Protéine	2,5 %
Cendre	0,3 %
matière volatile	0,5 %

Tableau 2 : Composition moyenne du caoutchouc naturel.

L'origine du caoutchouc naturel est importante. En effet la composition du caoutchouc varie selon sa provenance et cela peut influencer sur ses propriétés. C'est la raison pour laquelle l'origine du caoutchouc apparaît toujours dans son nom, comme par exemple le SMR pour *Standard Malaysian Rubber*.

### Qualité de caoutchouc naturel utilisé

Le caoutchouc naturel est utilisé dans la bande de roulement des véhicules de type poids lourd. Pour des raisons d'approvisionnement, deux types de caoutchouc naturel ont été utilisés dans cette étude. Le SMR CV60, qui provient de Malaisie et dont la viscosité est contrôlée (la viscosité Mooney sera toujours de 60). Et le SMR 5L, qui provient également de Malaisie, est un caoutchouc naturel dont le taux d'impuretés est de 5%.

## 2.2. Le système de renfort

### Les charges

Deux types de charges sont testés, le noir de carbone et la silice. Afin de pouvoir comparer l'influence du type de charge, on a choisi des types de noir de carbone et de silice avec des caractéristiques de taille et de surface spécifique très proches.

Le noir de carbone employé est de type N234, qui est largement utilisé pour le renfort des élastomères. Il se présente sous la forme d'une poudre noire, dont les agrégats mesurent environ 90nm de diamètre. La surface spécifique de celui-ci est de 120m<sup>2</sup>/g.

La silice utilisée est de la silice Z1165 MP, modèle standard fabriquée par Rhodia pour ce type d'application. Elle est vendue sous forme de micro perles. Au cours de la phase de mélange, sous l'action du cisaillement, les micropertes se désagrègent en petits agrégats constitués de particules élémentaires. La taille des agrégats est proche de 50 nm, avec une surface spécifique de 160 m<sup>2</sup>/g.

	Silice	Noir de carbone
Nom	Z 1165 MP	N234
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	154,3	119
BET (m <sup>2</sup> /g)	157	
pH	6,5	
Sel soluble (%)	1,5	
densité	1,95	1,8
rayon (nm)	9,6	14
nombre de OH /nm <sup>2</sup>		
taille agrégat (nm)	50	90

**Tableau 3 : Caractéristiques des charges employées.**

Les rayons des particules élémentaires indiqués sont déduits des mesures de surface spécifique.

### Les agents de couplage

Afin de conférer de bonnes propriétés de renfort, la silice nécessite l'ajout d'un agent de couplage, qui créera une liaison covalente entre la silice et la matrice élastomère. L'agent de couplage utilisé est le TESPT.

Le TESPT (tetra sulfure de bis triéthoxysilylpropyl), dont la formule développée est donnée Figure IV-4.a se fixe via le départ d'un groupement éthoxy à la silice. Cette réaction de greffage du silane sur la silice a lieu au cours de la phase de mélangeage. Durant l'étape de vulcanisation le pont soufre intra moléculaire va se rompre pour créer deux liaisons soufre-carbone avec la matrice.

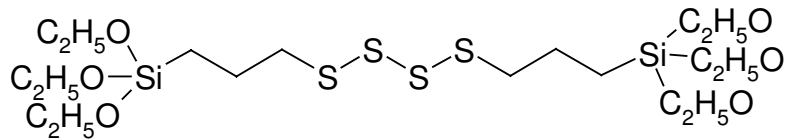


Figure IV-4 : Formule développée de l'agents de couplage : le TESPT .

Il n'est pas nécessaire de recouvrir toute la surface de la silice avec des agents de couplage pour avoir un bon renfort. En effet Stelandre *et al.*[1] ont montré qu'au delà de 2/3 de la surface recouverte d'agent de couplage les propriétés mécaniques n'évoluaient plus.

### Les agents de recouvrement

Pour faciliter la dispersion dans la matrice élastomère, et/ou pour diminuer les interactions entre la charge et la matrice, un « agent de recouvrement » peut être utilisé. Souvent il est employé en combinaison avec un agent de couplage. Une extrémité de la molécule viendra se greffer sur l'agrégat de silice, tandis que l'autre restera libre. L'octyltriéthoxysilane, dont le nom usuel est « octéo » et la formule présentée Figure IV-5, a été utilisé dans cette étude.

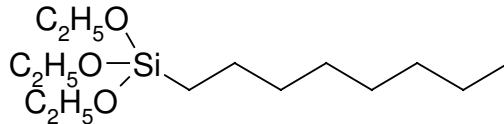


Figure IV-5 : Formule semi développée d'un agent de recouvrement : l'octéo.

Le choix de l'agent de recouvrement est entre autre déterminé par la longueur de la chaîne alkyle. En effet celle-ci modifie les propriétés mécaniques du matériau. Plus la chaîne est longue moins l'effet Payne est prononcé[1]. En revanche elle ne modifie pas les distances moyennes et minimale entre agrégats.

### 2.3. Les antioxydants

Comme tout matériau, le mélange sera soumis au vieillissement. Celui-ci peut avoir 3 origines différentes :

- Physique : extraction des plastifiants, perméation d'un solvant ou évolution de la morphologie de la structure.
- Chimique
- Thermo-oxydant : évolution irréversible de la structure chimique du matériau, le mécanisme prépondérant de ce vieillissement est l'oxydation.

Les conditions de fabrication et de stockage (à l'abri de la lumière, dans une pièce à température et hygrométrie contrôlée) limitent le vieillissement physique et climatique. Les principales sources du vieillissement oxydant sont l'ozone et le dioxygène de l'air. Pour limiter leur action oxydative, qui conduirait à la rupture des chaînes de caoutchouc, des anti-oxydants sont ajoutés. Ils réagiront préférentiellement avec l'oxygène et l'ozone, stoppant ainsi leur action. Dans cette étude la N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-P-phénylènediamine (6PPD) sera utilisée. On n'utilise que des échantillons préparés depuis moins de trois mois.

## 2.4. Le système de vulcanisation

La vulcanisation est l'étape au cours de laquelle des liaisons covalentes entre les différentes chaînes (appelé nœuds de réticulation) sont créées.

### L'agent vulcanisant

L'agent vulcanisant est la molécule qui va ponter les différentes chaînes de polymères. Les deux principaux agents vulcanisants utilisés sont le soufre ou des peroxydes. Dans le cadre de cette étude, nous n'utiliserons que le soufre.

Le soufre utilisé seul permet de réticuler le caoutchouc. Cependant les ponts formés sont longs et la réticulation se fait par perte d'une insaturation, donc par une modification chimique des chaînes de caoutchouc. Une telle réticulation ne permet pas d'obtenir de très bonnes propriétés mécaniques. C'est pourquoi on effectue une vulcanisation dite accélérée, en ajoutant dans le mélange des activateurs et des accélérateurs. L'avantage d'un tel système de vulcanisation est de former des ponts sulfures courts, et de ne pas modifier la structure chimique des chaînes. En effet, le pontage se ferait alors par arrachement d'atome d'hydrogène en  $\alpha$  de la double liaison.

### Les activateurs

Les activateurs vont former un complexe qui amorcera la vulcanisation. Les principaux activateurs utilisés sont l'oxyde de Zinc (ZnO), et l'acide stéarique.

### Les accélérateurs

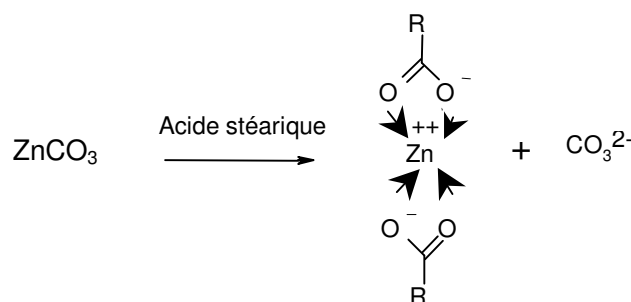
Ce sont des molécules organiques qui contiennent souvent du soufre et de l'azote. Ils permettent de réguler la vitesse de vulcanisation. Pour obtenir un matériau « bien vulcanisé », la vulcanisation ne doit pas commencer avant que le caoutchouc n'ait rempli tout le moule. Cette durée d'attente est appelée grillage. Puis, la vulcanisation une fois commencée, doit s'effectuer assez rapidement. Parmi les nombreux accélérateurs, on distingue deux grandes familles : les accélérateurs primaires, et les accélérateurs secondaires.

Les accélérateurs primaires sont ceux dont la proportion est prépondérante dans le mélange ; ce sont presque toujours des thiazoles ou des sulfénamides. Les accélérateurs secondaires sont souvent des thiurames, des amines ou des carbamates. Le N-cyclohexyl-2benzothiazyl sulfénamide (CBS) (accélérateur primaire, peu grillant ou grillant, rapide), et le Tetrabenzyl thiuram disulfide (TBzTD) (accélérateur secondaire) sont ceux choisis pour cette étude.

### Schéma réactionnel de la vulcanisation

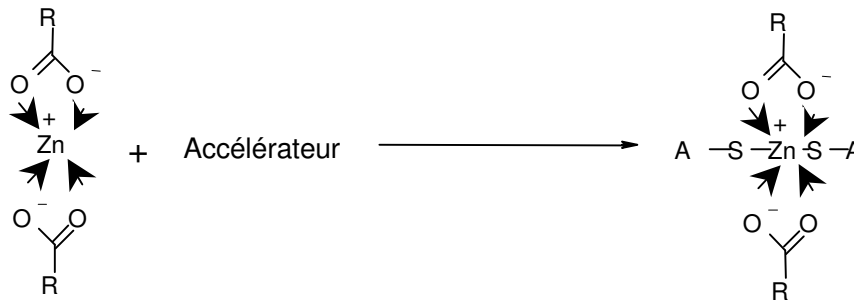
La vulcanisation est un phénomène complexe [2-7] : c'est un enchaînement de réactions chimiques faisant intervenir de nombreux intermédiaires réactionnels. Les grandes étapes de vulcanisation sont connues, mais pas le mécanisme réactionnel exact.

Dans un premier temps, l'acide stéarique va venir complexer le sel de Zinc, formant ainsi un complexe soluble dans le caoutchouc comme suit :



#### IV. Les matériaux d'étude

Dans un deuxième temps on a une activation du zinc : le zinc réagit avec l'accélérateur, et forme ainsi un sel de Zinc, insoluble dans le caoutchouc, comme indiqué ci-dessous :

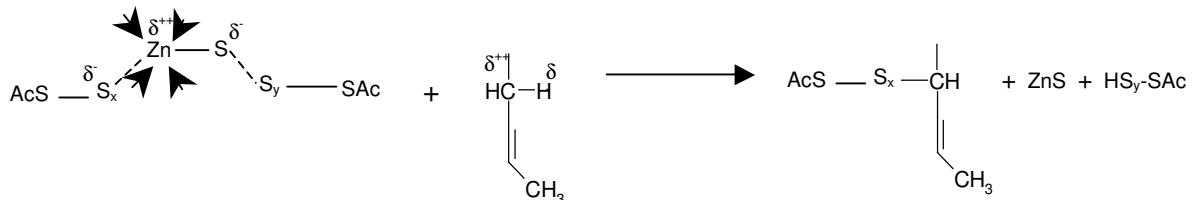


Pour simplifier les schéma le complexe de stéarate de zinc sera représenté par la suite uniquement par un atome de zinc entouré de quatres flèches.

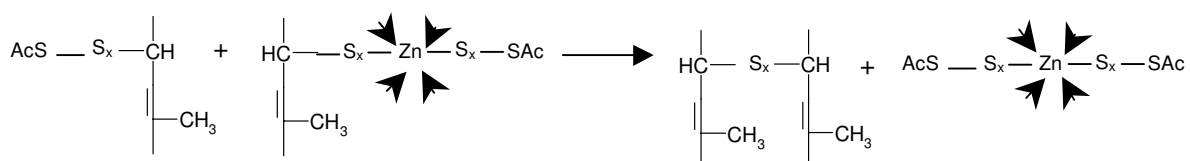
Pour former les ponts sulfures le complexe de Zinc s'additionne d'abord avec le soufre, pour donner un agent actif de sulfuration comme visible sur la figure ci-dessous. La valeur moyenne du nombre d'atomes de soufre répartis dans le complexe est contrôlé par la concentration en soufre et en complexes du mélange.

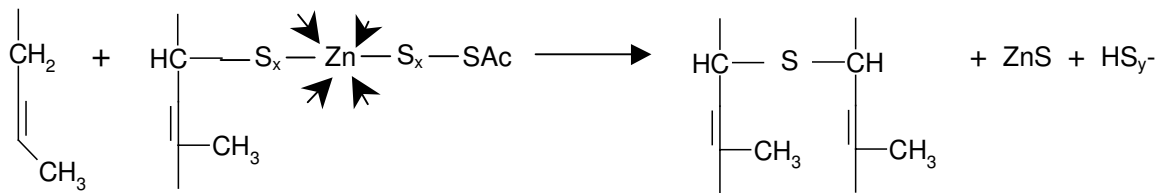


L'agent se fixe alors sur la chaîne macromoléculaire par arrachement d'un hydrogène en  $\alpha$  de la double liaison. De cette réaction on obtient des produits secondaires comme le ZnS et un dérivé sulfuré ; ces deux espèces vont pouvoir réagir ensemble pour régénérer l'agent actif de sulfuration.



La réaction de vulcanisation se poursuit par la réaction de l'agent actif de sulfuration sur un groupement intermédiaire lié à la matrice qui forme alors un pont sulfure et permet la régénération du complexe actif soluble, ou par la réaction d'un groupement lié avec une autre chaîne de polymère. Cette réaction conduit à la formation d'un pont polysulfure mais également à la formation de ZnS et d'un dérivé sulfuré de l'acide stéarique. Ces deux produits réagissent ensemble pour conduire à la régénération du complexe soluble.





Enfin dans une dernière étape on observe la maturation du réseau, c'est-à-dire que la longueur des ponts de réticulation va évoluer. En effet le complexe de zinc soluble qui était capable de réagir avec le soufre libre est également capable de réagir avec le soufre des ponts polysulfure. De ce fait il va raccourcir les ponts, s'enrichir en soufre et créer de nouveaux ponts.

### 3. Les formulations

Afin de pouvoir facilement transposer nos résultats aux matériaux industriels, nous avons choisi de travailler sur des matrices avec un taux de réticulation et un taux de charge relativement proches des formulations industrielles. Nos formulations sont légèrement simplifiées. Les principales différences sont :

- Les matrices SBR ne contiennent pas d'huile. Celle-ci est utilisée comme lubrifiant au cours des procédés industriels lorsque le taux de silice ajouté est élevé.
- Aucun plastifiant n'est utilisé
- L'oxyde de zinc est remplacé par un sel de carbonate de zinc, afin d'éviter la présence d'agrégats de ZnO dans l'échantillon final. Nous avons fait ce choix pour pouvoir éventuellement caractériser la dispersion par des expériences de diffusion des rayons X aux ultras petits angles. En effet les agrégats de ZnO ont un important pouvoir diffusant, et donneraient donc un signal fort, qui occulterait complètement celui des charges ou des agrégat en diffusion aux petits angles.
- Les échantillons de NR et SBR chargés sont formulés afin d'avoir tous la même dureté (60 ShA) et la même fraction volumique de charge.

Les compositions des différentes formulations testées sont données dans les tableaux suivants. L'unité employée pour décrire la composition des mélanges est le *phr*, ce qui signifie « *per hundred rubber* ». C'est la quantité, en gramme, de réactif qu'il faut ajouter à 100g de matrice élastomère. Le *phr* est l'unité utilisée traditionnellement par les caoutchoutiers, c'est la raison pour laquelle elle sera utilisée dans cette étude.

Le Tableau 5 donne les formulations des matrices pures. Pour chaque matrice, on a deux formulations. Le NR1 correspond à la formulation sans silice, et le NR2 correspond au matériau sans noir de carbone. On remarque que le taux de CBS est plus important dans le NR1. Cela est lié au fait que dans le cas d'un matériau chargé avec de la silice, une partie du CBS est absorbé par la silice, et donc n'interviendra pas dans les mécanismes de vulcanisation. Pour compenser le CBS absorbé, on en ajoute un léger excès. La quantité de CBS ajoutée en excès a été déterminée par Machurat[8] et est donnée par la relation

$$n_{exces} = 0.3 \times 10^{-3} \times ss \times Q_s \quad (\text{eq. IV-1})$$

avec *ss* la surface spécifique de la silice et *Q<sub>s</sub>* la quantité en *phr* de silice.

#### IV. Les matériaux d'étude

---

L'objectif de l'étude étant de comparer les propriétés de renfort et de résistance à la propagation de fissure d'échantillons chargés avec du noir de carbone et de silice, on prépare donc quatre formulations en utilisant les deux types de charges et deux types de matrice différente, le SBR et le caoutchouc naturel. Le Tableau 6 montre les formulations de référence de matériaux renforcés. Les formulations sont préparées pour avoir une même fraction volumique de charge. La différence de taux de charge entre la silice et le noir de carbone est liée à la légère différence de densité entre les deux charges. La densité de la silice est de 2 alors que celle du noir de carbone est de 1,8.

Afin de caractériser l'impact de la fraction volumique de charge sur les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel, des formulations contenant différents taux de charges ont été préparées. Le Tableau 7 présente des formulations avec différents taux de silice, ainsi qu'une formulation sans agent de couplage. Les taux d'agents de couplage ont été ajustés de manière à garder constant le rapport de la surface de silice sur la quantité d'agent de couplage. La quantité d'agent de couplage ajouté est donnée par la formule

$$n_{couplage} = 5 \times 10^{-3} \times ss \times Q_s \quad (\text{eq. IV-2})$$

taux	0 phr	5 phr	17 phr	35 phr	50 phr
fraction volumique	0	2,2%	7%	13,6%	18,25%

**Tableau 4 : Equivalence entre les taux de charge et la fraction volumique correspondante.**

L'ajout de charge ne suffit pas à apporter du renfort au matériau, il faut qu'il y ait une interaction entre la charge et la matrice. En ce sens l'interface entre la silice et la matrice devrait avoir un rôle important sur les propriétés de renfort. Nous avons donc fait varier cette interface, en préparant une formulation dans laquelle l'agent de couplage est remplacé par un agent de recouvrement, l'octyltriéthoxysilane (octéo). Le Tableau 8 présente les formulations détaillées des deux types d'échantillons.



Formulation (phr)	SBR1	SBR2	NR1	NR2
$\Phi_v$ charge	0%	0%	0%	0%
s-SBR 2525-0	100	100		
NR CV60			100	100
6PPD	1,9	1,9	1,9	1,9
Acide stéarique	4	4	4	4
ZnCO <sub>3</sub>	4,6	4,6	4,6	4,6
SOUFRE	1,88	1,88	1,88	1,88
CBS	2,13	1,25	2,13	1,25
TBzTD*	0,29	0,29	0,29	0,29
durée de vulcanisation (min)	14	14	15	15

Tableau 5 : Formulation des échantillons de matrice non chargée.

Formulation (phr)	SBR+silice	SBR+CB	NR+silice	NR+CB
$\Phi_v$ charge	18,25%	18,25%	18,25%	18,25%
s-SBR 2525-0	100	100		
NR CV60			100	100
silice <sup>1</sup> (Z 1165 MP))	50		50	
noir de carbone <sup>1</sup> (N 234)		45		45
TESPT (Z6940) <sup>2</sup>	4		4	
6PPD	1,9	1,9	1,9	1,9
Acide stéarique <sup>3</sup>	4	4	4	4
ZnCO <sub>3</sub> <sup>4</sup>	4,6	4,6	4,6	4,6
SOUFRE	1,88	1,88	1,88	1,88
CBS <sup>5</sup>	2,13	1,2	2,13	1,2
TBzTD* <sup>5</sup>	0,29	0,29	0,29	0,29
durée de vulcanisation (min)	20	15	14	9

**Tableau 6 : Formulation des échantillons standards de caoutchouc synthétique et de caoutchouc naturel renforcé avec de la silice ou du noir de carbone.** Note : 1, les échantillons ont la même fraction volumique de silice et de noir de carbone (leurs densités sont légèrement différentes  $d_{SiO_2}=2$ ,  $d_{CB}=1,8$ ) ; 2, l'agent de couplage. La silice possède en moyenne 1,1 groupement silanol par nm<sup>2</sup>. Le taux de recouvrement de la silice par l'agent de couplage est de 70% ; 3, le taux d'acide stérique est légèrement supérieur au taux nécessaire pour la vulcanisation, car il joue également un rôle de lubrifiant. 4, Un sel de ZnCO<sub>3</sub> est utilisé à la place du ZnO, avec un taux de zinc constant. 5, accélérateur, son taux permet d'ajuster la dureté de la formulation, une partie du CBS est adsorbée à la surface de la silice et doit être compensée. \* les réactifs sont supportés sur une matrice d'EPDM, parfaitement miscible avec les élastomères. Le taux indiqué est celui du réactif pur.

Formulation (phr)	NR0phr	NR5phr	NR17phr	NR35phr	NR50phr
$\Phi_v$ charge	0%	2,2%	7%	13,6%	18,25%
NR SMR 5L	100	100	100	100	100
silice <sup>1</sup> (Z 1165 MP))	0	5	17	35	50
TESPT (Z6940) <sup>2</sup>	0	0,4	1,36	2,8	4
6PPD	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
Acide stéarique <sup>3</sup>	4	4	4	4	4
ZnCO <sub>3</sub> <sup>4</sup>	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
SOUFRE	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88
CBS <sup>5</sup>	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
TBzTD* <sup>5</sup>	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
durée de vulcanisation (min)	14	18,2	27	35,5	36,5

**Tableau 7 : Formulation des échantillons avec différents taux de silice. Note : 1, les échantillons ont la même fraction volumique de silice et de noir de carbone (leurs densités sont légèrement différentes  $d_{SiO_2}=2$ ,  $d_{CB}=1,8$ ) ; 2, l'agent de couplage. La silice possède en moyenne 1,1 groupement silanol par nm<sup>2</sup>. Le taux de recouvrement de la silice par l'agent de couplage est de 70% ; 3, le taux d'acide stérique est légèrement supérieur au taux nécessaire pour la vulcanisation, car il joue également un rôle de lubrifiant. 4, Un sel de ZnCO<sub>3</sub> est utilisé à la place du ZnO, avec un taux de zinc constant. 5, accélérateur, son taux permet d'ajuster la dureté de la formulation, une partie du CBS est adsorbée à la surface de la silice et doit être compensée. \* les réactifs sont supportés sur une matrice d'EPDM, parfaitement miscible avec les élastomères. Le taux indiqué est celui du réactif pur.**

Formulation (phr)	NR Octéo
NR CV60	100
silice (Z 1165 MP))	50
Octéo <sup>1</sup>	4.1
6PPD	1.9
Acide stéarique <sup>2</sup>	4
ZnCO <sub>3</sub> <sup>3</sup>	4.6
SOUFRE	1.5
CBS <sup>4</sup>	1.7
TBzTD* <sup>4</sup>	0.2
durée de vulcanisation (min)	9

Tableau 8 : Formulation de l'échantillon avec un agent de recouvrement. Note :1, l'agent de recouvrement ; 2, le taux d'acide stérique est légèrement supérieur au taux nécessaire pour la vulcanisation, car il joue également un rôle de lubrifiant. 3, Un sel de ZnCO<sub>3</sub> est utilisé à la place du ZnO, avec un taux de zinc constant. 4, accélérateur, son taux permet d'ajuster la dureté de la formulation, une partie du CBS est adsorbée à la surface de la silice et doit être compensée. \* les réactifs sont supportés sur une matrice d'EPDM, parfaitement miscible avec les élastomères. Le taux indiqué est celui du réactif pur.

## 4. Synthèse

L'élaboration des échantillons a lieu dans l'équipe caoutchouc du laboratoire recherche et développement pour l'application silice, basée à Collonges au Mont d'Or (69).

Le procédé de fabrication se fait en quatre étapes et se déroule sur trois jours.

- La pesée
- Le mélangeage
- L'accélération
- La vulcanisation

### 4.1. La pesée

Les différents réactifs sont pesés séparément dans des récipients en plastique. La silice est pesée dans 3 récipients différents. L'agent de couplage (TESPT) est pesé directement dans l'un des bacs de silice, juste avant l'étape de mélange.

### 4.2. Le mélangeage

Le mélangeage est le nom de l'étape de mélange au cours de laquelle les charges sont dispersées dans la matrice, avec l'éventuel agent de couplage. Le mélange est effectué à l'aide d'un mélangeur interne, Rheacord RC 300p Haake. Le coefficient de remplissage du mélangeur varie entre 0,8 et 0,85, la vitesse des rotors est de et la température initiale de la chambre de mélange s'élève à 80°C. L'ordre et les temps d'ajout des différents réactifs sont donnés Tableau 9 et Tableau 10. Le mélange se fait en deux étapes pour les matériaux chargés, espacées d'au moins quatre heures.

#### IV. Les matériaux d'étude

La température en différents points de la chambre du mélangeur, ainsi que le couple exercé par les rotors, sont mesurés tout au long des étapes de mélange. Les courbes de suivi typiques d'un mélange sont données Figure IV-6.

L'introduction de la silice dans le mélangeur induit une augmentation brutale du couple exercé par les rotors. Sous l'effet du cisaillement introduit par les rotors, les micro perles de silice se désagrègent et la silice se disperse dans la matrice d'élastomère. Cela a pour effet de diminuer le cisaillement à l'intérieur de la chambre du mélangeur avant que celui-ci ne tende vers un simili plateau. La figure 2 montre également le suivi de la température au cours de la phase de mélange. On remarque que celle-ci augmente tout au long du mélange. On observe une très légère diminution de la température lors de l'ouverture du piston et de l'introduction des nouveaux réactifs.

Ces mesures permettent un suivi et un contrôle de la qualité du mélange. En effet le caoutchouc naturel est sensible à la température. Une température supérieure à 160°C aurait pour conséquence la dégradation des chaînes du polymère, et donc une diminution des propriétés mécaniques de l'échantillon final.

La phase de mélange des matériaux purs (sans charges) se fait en une seule étape, la première phase n'a pas lieu.

temps	action
0	Introduction de la matrice
1'30	Ajout de 2/3 de la silice et du TESPT
3'	Introduction du 1/3 de silice et de l'acide stéarique
6'	Tombée du mélange

Tableau 9 : Ordre d'ajout des réactifs dans la première étape de mélange.

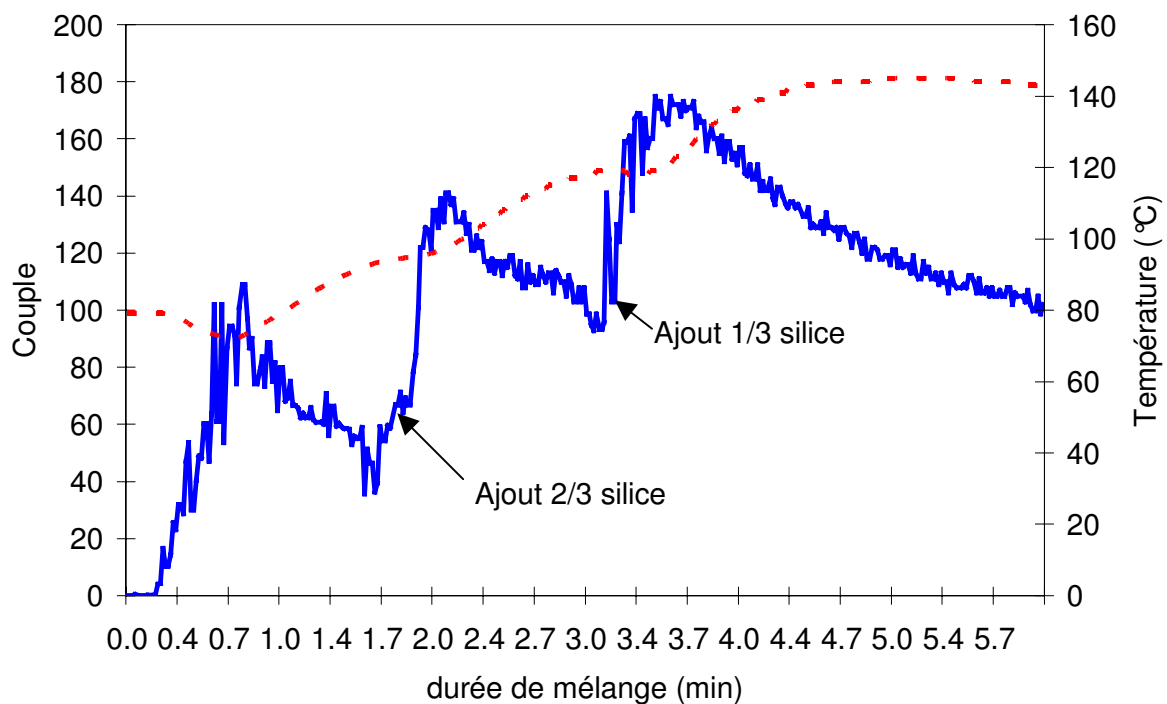


Figure IV-6 : Evolution du couple (ligne bleue) et de la température (pointillé rouge) dans la chambre de mélange au cours de la première phase.

temps	action
0'	Introduction du mélange de la phase 1
1'	Ajout de ZnCO <sub>3</sub> et du 6PPD
4'	Tombée du mélange

**Tableau 10 : Ordre d'ajout des réactifs au cours de la 2<sup>ème</sup> phase de mélange**

La chambre de mélange du Haake mesure 300cm<sup>3</sup> ce qui permet de préparer 250 g de matière. Si on souhaite préparer 1kg de matière, 4 lots de 250 gr sont préparés séparément puis ils sont réunis (« blendés ») lors de l'étape suivante.

### 4.3. L'accélération

C'est l'étape au cours de laquelle les agents de vulcanisation vont être ajoutés, sans toutefois réagir. La température atteinte lors de la phase de mélange pouvant amorcer la vulcanisation (optimale à 150°C), ces agents sont donc introduits après la phase de mélange.

L'étape d'accélération se fait sur un mélangeur à cylindres (les cylindres sont chauffés à 50°C), modèle Lescuyer.

Pour préparer 1kg de matière, les 4 lots de 250g issus du mélangeur interne, sont réunis sur le mélangeur à cylindre afin d'obtenir à la fin un mélange complètement homogène. L'ajout des accélérateurs se fait juste après la seconde étape de mélange. L'ordre et les temps d'ajout des différents accélérateurs pour un mélange d'1kg, sont donnés Tableau 11. A l'issue de cette étape on obtient une feuille de caoutchouc cru. L'épaisseur de la feuille obtenue est contrôlée par la distance entre les cylindres. L'épaisseur de la feuille de mélange cru est par ailleurs légèrement plus importante que celle des plaques vulcanisées. Ainsi pour vulcaniser des plaques de 2 mm d'épaisseur, des feuilles de mélange crus de 2,3mm d'épaisseur seront préparées. Pour les plaques de 1 mm les feuilles de crus auront 1,3mm d'épaisseur. Les feuilles de mélange cru sont laissées à reposer au réfrigérateur toute la nuit.

temps	action
0'	Introduction du mélange issu de la phase 2
2'30 à 8'30	Ajout progressif des soufre, CBS et TBzTd)
10'30	Tombée du mélange

**Tableau 11 : Ordre et temps d'ajout des réactif au cours de l'étape d'accélération pour un mélange d'1 kg.**

### 4.4. La vulcanisation

La vulcanisation est l'étape au cours de laquelle les chaînes de caoutchouc vont être liées entre elle par des ponts sulfures, formant ainsi un réseau.

#### Détermination de la durée de vulcanisation

La durée de vulcanisation est différente pour chaque formulation. Elle est donc déterminée à chaque fois, à l'aide d'un rhéomètre Monsanto, modèle R100S. 6 à 8 g du mélange cru sont introduits dans une chambre, sur un rotor. La chambre de mesure est auparavant préchauffée à 150°C, et on mesure l'évolution du couple au cours du temps. C'est une mesure standard : on

applique un cisaillement  $\dot{\gamma}$  constant dans une géométrie plan-plan. La mesure s'effectue sur 1h. La durée de vulcanisation est déterminée par le T98. C'est le temps qu'il faut pour atteindre 98% de la valeur de la différence entre le couple minimal et le couple maximal mesuré, noté ici  $C_{98}$ .

$$C_{98} = \frac{98}{100}(C_{\max} - C_{\min}) + C_{\min} \quad (\text{eq. IV-3})$$

La Figure IV-7 montre l'évolution de couple au cours du temps.

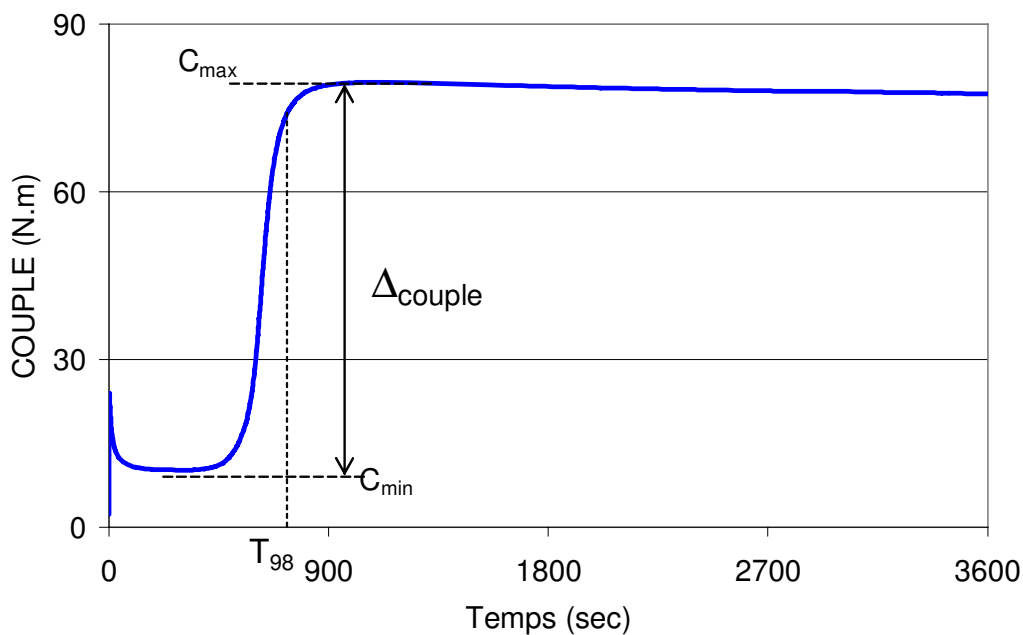


Figure IV-7 : Evolution typique du couple au cours de la vulcanisation.

On remarque que le couple atteint un maximum puis diminue. Cette diminution s'appelle la réversion, c'est une dégradation du réseau de réticulation. Dans le cas de notre étude elle n'a jamais été très importante. Il faut donc bien veiller à ne pas avoir une durée de vulcanisation trop longue.

### Vulcanisation des mélanges

La vulcanisation se fait dans une presse à plateau fonctionnant à la vapeur. La presse est donc préchauffée, avec les moules à 150°C dans le cas du caoutchouc naturel et à 160°C pour les échantillons de SBR. Des carrés de 51g sont découpés dans les feuilles de mélange crus (la masse pesée dépend de la densité du mélange). Ceux-ci sont ensuite déposés dans les moules chauds (12.7\*13.7\*2mm). Un moule permet de vulcaniser quatre plaques à la fois. Le moule est ensuite réintroduit dans la presse. Une pression de 200 bar est appliquée puis rapidement relâchée, afin que le matériau flue et remplisse le moule, et que le matériau soit dégazé. En effet la présence de bulles d'air serait une source de défauts des éprouvettes. Après l'étape de dégazage une pression de 200 bar est appliquée durant toute la durée de vulcanisation.

## Conservation des échantillons

Les plaques ainsi préparées sont ensuite placées dans des enveloppes opaques, à l'abri de la lumière. Chaque plaque est séparée par un film plastique. Les enveloppes sont ensuite entreposées dans le laboratoire, dont l'hygrométrie et la température sont contrôlées.

## 5. Caractérisations

Afin de vérifier la qualité du mélange et de pouvoir positionner les formulations les unes par rapport aux autres, différentes caractérisations sont réalisées systématiquement après chaque mélange. On distingue deux types de caractérisation, celles concernant des propriétés physiques et d'autres ressemblant plus à des tests métiers. Dans ce paragraphe nous allons décrire les différents tests effectués. Tous les résultats sont présentés en annexe. Par ailleurs, les propriétés physiques sont décrites dans le chapitre étude du renfort.

### 5.1. *Dispersion des charges*

La qualité du renfort apporté par les charges est en partie liée à la qualité de la dispersion. Il est donc intéressant de quantifier celle-ci. Pour les caoutchoutiers, il est intéressant d'avoir une estimation rapide de la qualité de la dispersion à l'échelle du micron. Elle se fait à l'aide du Dispergrader. Cet appareil permet sur une tranche d'éprouvette de mesurer le nombre d'agrégats en fonction de leur taille ; les données obtenues sont présentées Figure IV-8. Le détail du fonctionnement de cet appareil est donné en annexe. L'appareil ne détecte pas les agrégats dont la taille est inférieure à 3  $\mu\text{m}$ , ce qui peut représenter une grande partie de la silice introduite. On peut donc déduire de la Figure IV-8 que le noir de carbone n'est pas parfaitement dispersé puisqu'il reste des amas dont la majorité ont une taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . La quantité d'amas mesurée permet, par comparaison avec des formulations étalons d'affirmer que la qualité de dispersion des charges dans la matrice est bonne.

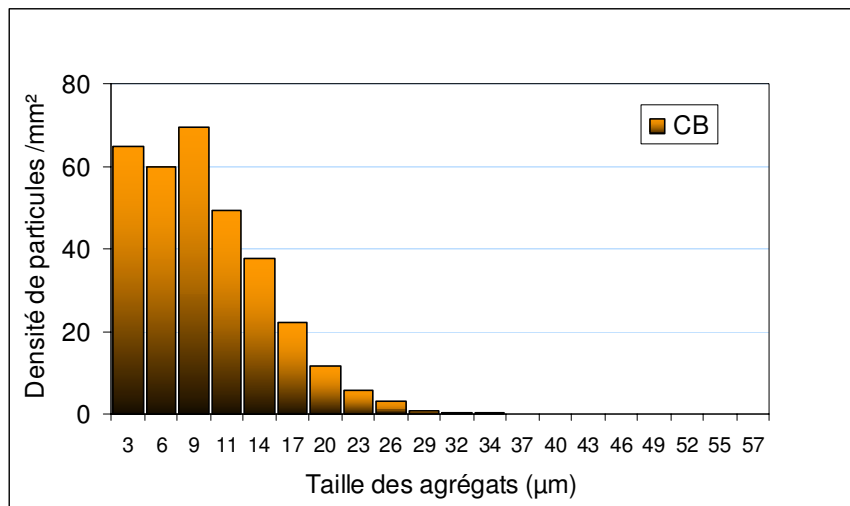


Figure IV-8 : Distribution de la taille des amas dans une éprouvette de NR noir de carbone, mesurée au Dispergrader.

Pour comprendre les mécanismes élémentaires qui régissent le comportement des matériaux, il convient d'avoir une vision plus précise de la dispersion des charges. On a donc étudié cette dispersion à l'aide d'observations au microscope électronique à transmission et par diffusion des rayons X aux ultra petits angles.

La Figure IV-9 montre des clichés de microscopie à transmission d'échantillons à différents taux de charge. On remarque sur les trois clichés, de nombreux agrégats dont la taille est inférieure à 3  $\mu\text{m}$ , et qui en conséquence ne sont pas détectés par le Dispergrader. On constate ensuite la formation d'un réseau de percolation de charge dans les échantillons ayant une fraction volumique de charge de 13,6 et 18,25%. En revanche, ce réseau continu de charge n'est pas visible sur l'échantillon à 7% de charge. Il est intéressant de noter que les particules élémentaires sont sous forme d'agrégats d'une centaine de nanomètres environ.

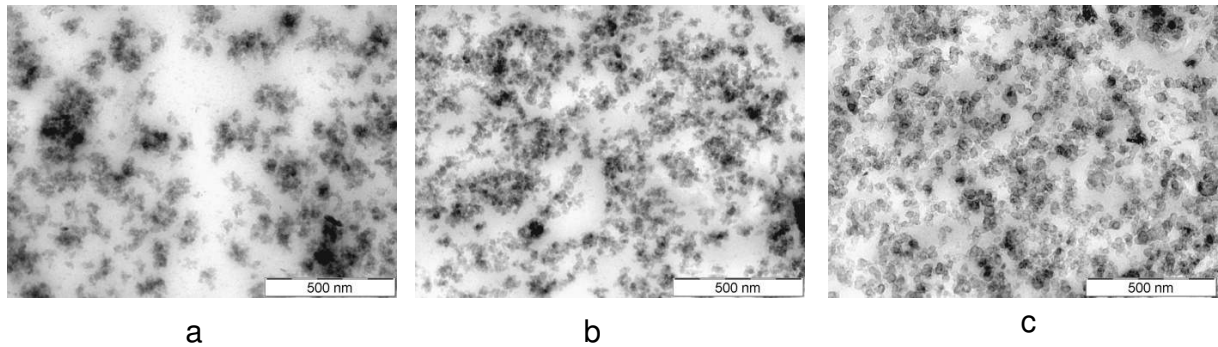


Figure IV-9 : Clichés de microscopie électronique à transmission d'éprouvettes de NR silice chargées à 7% (a), 13,6% (b) et 18,25% (c) en volume. Les éprouvettes observées font 100nm d'épaisseur environ.

### 5.2. Diffusion X aux petits angles

Afin d'avoir une meilleure description de la dispersion des charges, nous avons fait des mesures préliminaires de diffractions X aux ultras petits angles (USAXS), sur des éprouvettes de NR silice avec différents taux de charges. La Figure IV-10 montre l'intensité diffusée aux très petits angles pour trois échantillons de NR silice avec différents taux de charges. Les mesures ont été faites à l'ESRF, sur la ligne ID02 en utilisant la caméra de Bonse-Hart (remerciement à T. Narayanan et M.Sztucki).

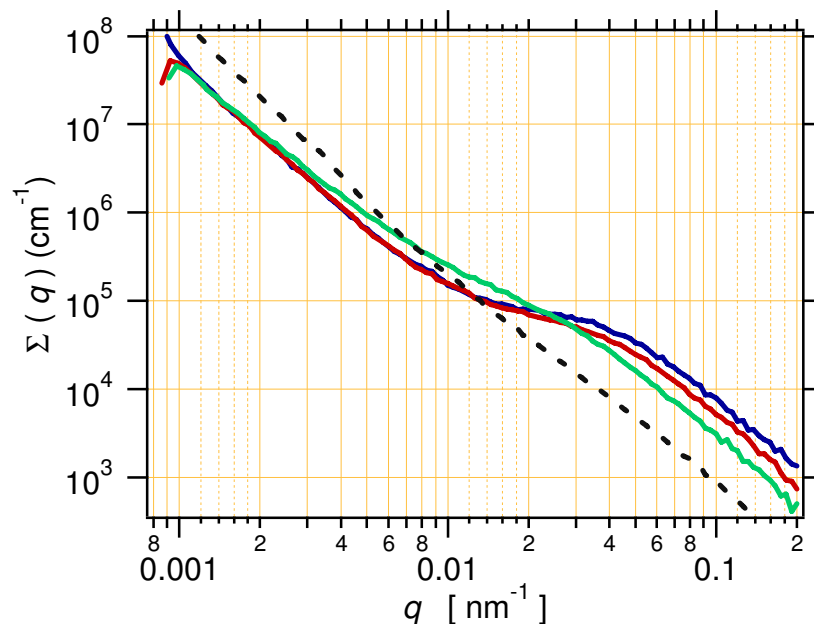


Figure IV-10 : Evolution de l'intensité diffusée en fonction de  $q$ , pour des formulations de NR silice à différents taux de charge, 18,25% (rouge), 13,6% (vert) 7% (bleu), 0% (pointillé) .



Il y a trois régimes bien distincts sur ces courbes. Pour  $5.10^{-2} < q < 0,2 = q_{\max} \text{ nm}^{-1}$ , on observe une décroissance en loi de puissance de l'intensité diffusée. Pour  $1,4.10^{-2} < q < 4.10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ , on observe un épaulement. Pour  $q_{\min} = 10^{-3} < q < 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ , on observe une autre loi de puissance. Dans le régime des plus grands  $q$ , l'intensité diffusée est proportionnelle à la fraction volumique comme cela est indiqué sur la Figure IV-11.

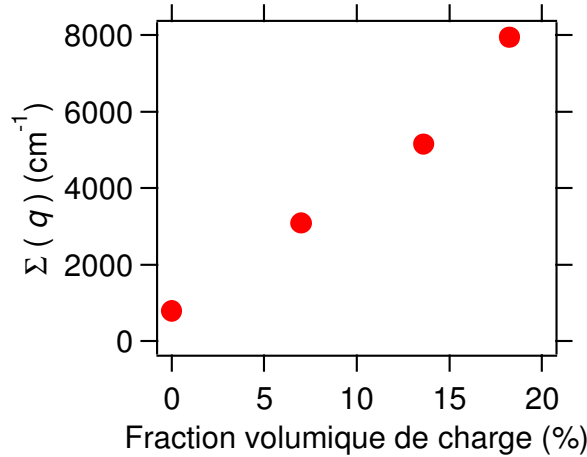


Figure IV-11 : Evolution de l'intensité diffusée en fonction de la fraction volumique de charge pour  $q=0,1\text{nm}^{-1}$

La quantité mesurée ici est l'intensité absolue diffusée, c'est-à-dire la section efficace différentielle par unité de volume, exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ . Pour des agrégats de silice formés de particules primaires, elle peut s'écrire :

$$\Sigma(q) = \frac{I(q)}{I_0} = \beta^2 (\rho - \rho_0)^2 NV^2 P(q)S(q)F(q) \quad (\text{eq. IV-4})$$

avec  $\beta$  la longueur de diffusion électronique ( $\beta^2 = 7,8.10^{-26} \text{ cm}^2$ ),  $(\rho - \rho_0)$  le contraste de densité électronique entre la matrice et la silice ( $(\rho - \rho_0)^2 = 7,8.10^{46} \text{ e}^2 \text{ cm}^{-6}$ ),  $N$  le nombre d'agrégats par unité de volume,  $V$  le volume occupé par un agrégat,  $P(q)$  le facteur de structure des agrégats lié aux corrélations entre les particules primaires à l'intérieur d'un agrégat.  $S(q)$  le facteur de forme d'une particule élémentaire,  $F(q)$  le facteur de forme d'un agrégat (On suppose qu'il n'y a pas de corrélations inter-agrégat).  $P(q), F(q), S(q)$  sont définies de sorte qu'elles valent 1 quand  $q$  tend vers 0.

Dans la gamme de  $q$  étudié  $S(q) \approx 1$ , car les particules sont petites devant les échelles de

taille sondées (rayon  $a$ ,  $a \approx 9\text{nm} \ll \frac{2\pi}{q_{\max}} \approx 30\text{nm}$ )

$P(q)$  est lié au fait que les particules élémentaires ne peuvent pas s'inter pénétrer. Il y a donc une distance minimale d'approche égale au diamètre  $2a$  des particules.  $P(q)$  peut être représenté par le facteur de structure de Percus Yevick[9], qui est une fonction qui à l'allure représentée sur la Figure IV-12

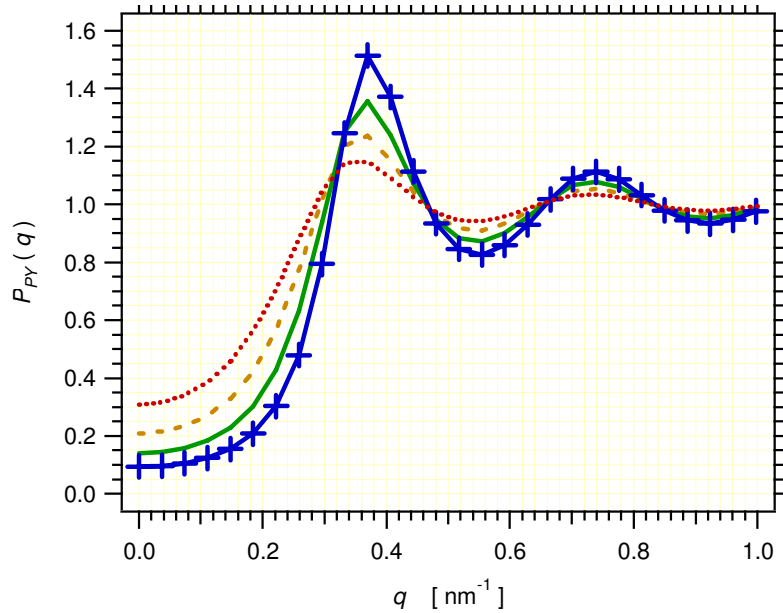


Figure IV-12 : Allure de la fonction de Percus-Yeick pour différentes fractions volumiques de charge, (+) 0,3,(vert continu) 0,25 (tiret) 0,20, (pointillé) 0,15.

La fonction de Percus Yeick présente un maximum pour  $q^* \approx \frac{\pi}{a}$ . Pour  $q \ll q^*$ ,  $P(q)$  est à peu près constant avec une valeur liée à la fraction volumique à l'intérieur d'un agrégat.

La courbe rouge en trait plein présentée Figure IV-13 est l'intensité diffusée divisée par la fonction de Percus Yeick. On remarque que pour les petits  $q$ , (la fonction de Percus Yeick étant constante) la courbe est simplement décalée vers le haut. En revanche pour des  $q$  plus grands, la fonction de Percus Yeick augmente ce qui a pour effet d'augmenter la pente de la courbe dans le domaine de Porod et de rapprocher la valeur de la pente de -4.

On considère les agrégats comme des objets de rayon de giration  $R_g$ , avec une distribution de taille d'agrégat. On ajuste donc la courbe de diffusion à l'aide du modèle proposé par Beaucage[10] pour le facteur de forme des agrégats :

$$F(q) = \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + \frac{B}{q^4 R_g^4} \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{q R_g}{\sqrt{6}}\right) \right]^{12} \quad (\text{eq. IV-5})$$

Le coefficient  $B$  est relié à la polydispersité des agrégats

Finalement, on peut écrire l'intensité absolue  $\Sigma(q)$  :

$$\Sigma(q) = (\rho - \rho_0)^2 \beta^2 R^3 \Phi P(q) F(q) \quad (\text{eq. IV-6})$$

avec  $\beta$  la longueur de diffusion électronique ( $\beta^2 = 7,8 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ ),  $(\rho - \rho_0)$  le contraste de densité électronique entre la matrice et la silice ( $(\rho - \rho_0)^2 = 7,8 \cdot 10^{46} \text{ e}^2 \text{ cm}^{-6}$ ),  $R^3$  le volume occupé par un agrégat, et  $\Phi$  la fraction volumique d'agrégat ( $\Phi \approx 0,2$ ). La courbe noire sur la Figure IV-13 représente un ajustement de la partie  $1,4 \cdot 10^{-2} < q < 0,2 = q_{\max} \text{ nm}^{-1}$ , en utilisant l' (eq. IV-5, ce qui donne  $R_g = 40 \text{ nm}$ , On trouve alors une valeur de  $\Sigma(q) \approx 1,15 \cdot 10^6$  dans la limite

$q$  tendant vers 0, qui correspond quantitativement à l'intensité du plateau observé. Le terme de Guinier seul est montré à titre indicatif sur la Figure IV-13

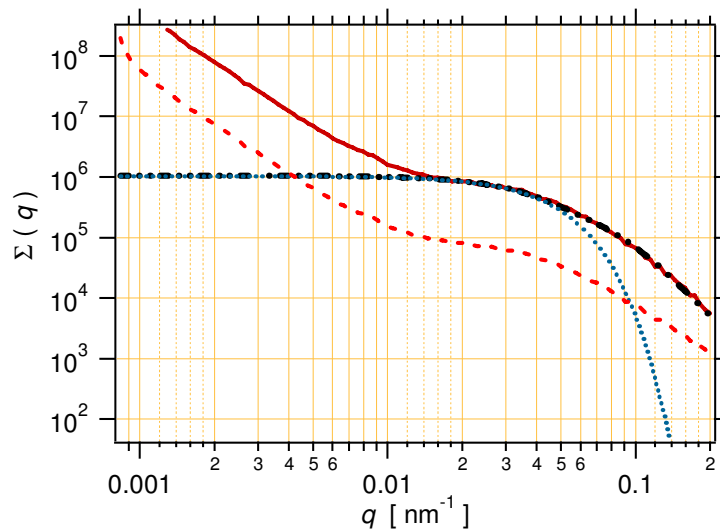


Figure IV-13 : (tiret) intensité absolue diffusée par l'échantillon de NR silice contenant 50phr, (rouge) l'intensité absolue divisé par le facteur de Percus Yevick calculé pour une fraction volumique intra agrégat de 30% (voir Figure IV-12), (bleu) terme de Guinier, (point-tiret noir) modèle de beaucage.

On ajuste donc quantitativement la partie de la courbe  $10^{-2} < q < 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ , avec des agrégats dont qui ont un rayon de giration de 40 nm, ce qui signifie que la plus grande partie de la silice est bien dispersée dans le caoutchouc.

Le régime aux plus petits  $q$  ( $10^{-3} < q < 10^{-2}$ ) est plus difficile à interpréter. L'augmentation très importante de l'intensité diffusée aux très petits  $q$  pourrait provenir d'une petite fraction d'agrégats mal dispersés, formant des objets de plus grande taille (tel qu'on les observe au Dispergrader). On observe cependant que la diffusion dans ce régime semble indépendante de la fraction de charge (on a bien pris soin d'utiliser du  $\text{ZnCO}_3$  au lieu de  $\text{ZnO}$  pour éviter la forte diffusion par les agrégats de  $\text{ZnO}$ ). En fait, cette diffusion est liée à la matrice comme le montre la courbe de diffusion de la matrice pure visible sur la Figure IV-10. L'intensité diffusée dans ce régime varie un peu d'un échantillon à l'autre. Cette forte diffusion indique que la matrice contient des hétérogénéités à plus grande échelle (quelques centaines de nanomètre jusqu'à un micron), qui peuvent être : cristaux d'acide stéarique, micro cavités ou crazes. Par ailleurs, il faut étendre la gamme de  $q$  accessible vers les grands  $q$ , pour aller jusqu'à la taille des particules élémentaires. Ces mesures ont été faites et sont en cours d'analyse.

Références bibliographiques

1. L.LADOUCE-STELANDRE, Y.BOMAL, L.FLANDIN, and D.LABARRE Dynamic mechanical properties of precipitated silica filled rubber:influence of morphology and coupling agent, *Rubber chemistry and technology*, 2003, vol 76, p.145 - 159
2. B.G.Crowther, P.M.Lewis, and C.Metherell, Compounding,
3. C.H.CHEN, J.L.KOENIG, J.R.SHELTON, and E.A.COLLINS Characterization of the reversion process in accelerated sulfur curing of natural rubber, *Rubber chemistry and technology*, 1981, vol 54, p.734 - 750
4. M.A.Fath, Vulcanization of elastomers,
5. M.AKIBA and A.S.HASHIM Vulcanization and crosslinking en elastomers, *Prog.in Polym.Sci*, 1997, vol 22, p.475 - 512
6. M.R.KREJSA and J.L.KOENIG A review of sulfur Crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization, *Rubber chemistry and technology*, 1993, vol 66, p.374 - 410
7. P.GHOSH, S.KATARE, P.PATKAR, J.M.CARUTHERS, V.VENKATASUBRAMANIAN, and K.A.WALTERS Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations; from reaction mechanisms to a rational kinetic model, *Rubber chemistry and technology*, 2003, vol 76, p.593 - 693
8. J.MACHURAT. *Silice précipitée et associations silice précipitée-noir de carbone dans le caoutchouc naturel*. Thèse : 1987
9. J.K.PERCUS and D.J.YEVICK Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates, *J.Phys rev*, 1958, vol 110, p.1 - 13
10. G.BEAUCAGE, H.K.KAMMLER, and S.E.PRATSINIS Particle size distributions from small-angle scattering using global scattering functions, *journal of applied crystallography*, 2004, vol 37, p.523 - 535



# **V. Etude de la cristallisation induite**

<b>1. Introduction .....</b>	<b>85</b>
<b>2. Etat de l'art .....</b>	<b>85</b>
2.1. Présentation générale du phénomène .....	85
2.2. Apparition de la cristallisation.....	86
2.3. L'organisation cristalline du caoutchouc.....	86
2.4. Approche thermodynamique de la cristallisation induite.....	87
2.5. Données expérimentales sur la cristallisation induite .....	88
<b>3. Génération de rayon X.....</b>	<b>91</b>
<b>4. Absorption des rayons X.....</b>	<b>91</b>
<b>5. Principe de la diffraction des rayons X .....</b>	<b>92</b>
5.1. Définitions .....	92
5.2. Condition de réflexion de Bragg.....	93
5.3. La Condition de Laue .....	94
5.4. La sphère d'Ewald.....	95
5.5. Les informations obtenues .....	96
<b>6. L'expérience de diffraction.....</b>	<b>96</b>
6.1. Montage expérimental.....	96
6.2. Protocole expérimental.....	97
6.3. Clichés obtenus .....	98
6.4. Analyse des clichés de diffraction.....	100
<b>7. La cristallisation induite dans le caoutchouc naturel pur .....</b>	<b>103</b>
7.1. Cristallisation au cours d'un cycle de traction.....	103
7.2. Cristallisation à la rupture.....	104
<b>8. Effet du précyclage .....</b>	<b>105</b>
8.1. Cas du NR pur.....	105
8.2. Cas du NR renforcé .....	105
<b>9. Effet du type de charge sur la cristallisation induite .....</b>	<b>106</b>
9.1. Cristallisation et fusion au cours d'un cycle.....	106
9.2. Effet de la température .....	107
<b>10. Effet du taux de charge sur la cristallisation induite.....</b>	<b>112</b>
10.1. Cristallisation jusqu'à la rupture.....	112
10.2. Effet du précyclage.....	113
10.3. Effet de la température .....	115
<b>11. Effet de l'agent d'interface sur la cristallisation induite.....</b>	<b>116</b>
<b>12. Orientation des cristallites .....</b>	<b>118</b>
12.1. Définition du paramètre d'orientation .....	118
12.2. Effet de la nature de la charge.....	119
12.3. Effet de la quantité de charge.....	120
12.4. Effet de l'agent d'interface .....	121
<b>13. Organisation cristalline.....</b>	<b>121</b>
<b>14. Conclusion .....</b>	<b>122</b>

## 1. Introduction

Le caoutchouc naturel présente la particularité de cristalliser quand il est déformé. Ce phénomène est très sensible aux différentes formulations et a un effet très important sur les propriétés mécaniques du matériau. Il est donc nécessaire de mesurer quantitativement la cristallisation pour chacune des formulations.

Dans une première partie nous décrirons la cristallisation et la morphologies des cristallites dans le caoutchouc naturel, et donnerons un bref aperçu des précédents travaux trouvés dans la littérature, concernant la cristallisation induite. Une deuxième partie sera consacrée à la technique de diffraction des rayons X, principal outil d'analyse de la cristallisation induite. Après quelques rappels théoriques, nous décrirons les systèmes utilisés et les techniques d'analyses des clichés de diffraction mises en place. Enfin dans une troisième partie nous étudierons l'influence des charges et des conditions expérimentales sur le seuil et le taux de cristallinité ainsi que sur l'orientation des cristallites dans les matériaux d'étude.

## 2. Etat de l'art

### 2.1. Présentation générale du phénomène

Quand le caoutchouc naturel est étiré, les molécules ont tendance à s'orienter dans la direction de traction. A partir d'un certain seuil, une partie des molécules sont très alignées et elles cristallisent comme indiqué Figure V-1, formant de petites plaquettes orientées dans la direction de traction. Ce phénomène est appelé **cristallisation induite**. La cristallisation induite est liée à la très grande stéréorégularité des molécules. En effet plus de 99% des motifs isoprène ont une configuration *cis* dans le caoutchouc naturel. La présence de protéines est également souvent évoquée comme ayant un rôle de nucléation de la cristallisation[1,2]. La présence de cristallites modifie considérablement les propriétés mécaniques de l'éprouvette, c'est pourquoi elle a déjà fait l'objet de nombreuses études depuis plus d'un demi siècle. De nombreuses techniques telles que la microscopie[3,4], la RMN[5-9], la DSC[10] , la spectroscopie infra rouge[11] ou la diffraction des rayons X[8,12-16] ont été utilisées afin de caractériser ce phénomène. Dans cette étude, la diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier la cristallisation induite.

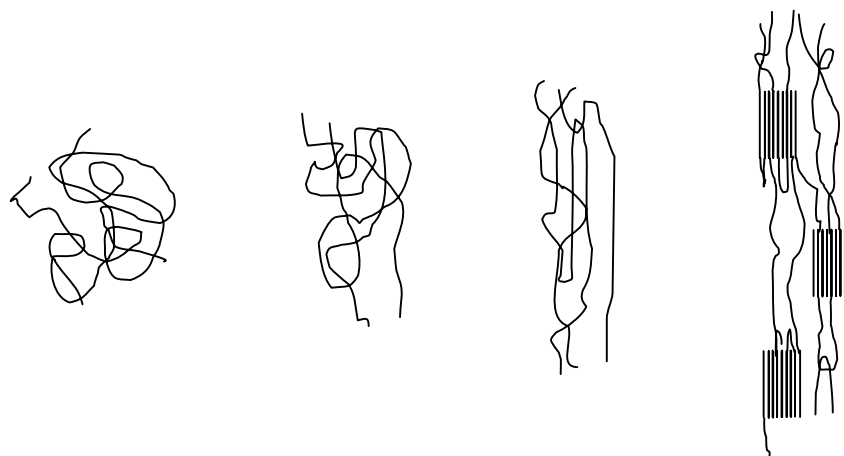


Figure V-1 : Schéma de la formation des cristallites au cours d'un essai de traction.



## 2.2. Apparition de la cristallisation

La cristallisation du caoutchouc naturel peut être induite de manière thermique ou de manière mécanique. En effet, en l'absence de sollicitation externe le caoutchouc naturel cristallise entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ , avec des cinétiques de cristallisation variables. Andrews *et al.*[7] ont montré que la cinétique de cristallisation était maximale lorsqu'on se situait aux alentours de  $-24^{\circ}\text{C}$ . Elle peut également être induite à plus haute température sous l'action d'un allongement. Les morphologies des cristallites obtenues varient selon le mode de cristallisation.

## 2.3. L'organisation cristalline du caoutchouc

### La maille élémentaire

Bunn[17] a démontré que la maille élémentaire des cristallites de caoutchouc naturel est monoclinique, et avait comme dimension  $a=12.5\text{\AA}$ ,  $b=8.9\text{\AA}$  et  $c=8.1\text{\AA}$  et  $\beta=92^{\circ}$ . De ce fait la structure cristalline est très proche d'une structure orthorhombique. Un fait remarquable observé par Clark *et al.*[18] par diffraction des rayons X, est que les dimensions de la maille cristalline élémentaire n'évoluent pas avec la géométrie des cristallites (sphérolites ou lamelles).

### Evolution de la morphologie des cristallites avec la déformation

L'évolution de la morphologie des cristallites a par ailleurs été étudiée[3,4,7,19].

La morphologie des cristallites a d'abord été étudiée par Shimizuki *et al.*[4] sur les films de caoutchouc naturel non vulcanisé, puis par Andrews *et al.*[7] sur les films de caoutchouc naturel vulcanisé. Les morphologies observées dans les deux types de matériaux ont été obtenues en étirant des films à température ambiante, puis en les refroidissant à  $-25^{\circ}\text{C}$ . Les morphologies des cristallites sont très proches ; la vulcanisation du caoutchouc naturel ne modifie donc pas ou très peu l'organisation cristalline. Des observations au microscope électronique à transmission ont permis de suivre l'évolution de la morphologie des cristallites en fonction du taux de déformation. Ainsi à l'état relaxé, à basse température on observe une organisation de la phase cristalline en sphérolites, composées de filaments. Quand le taux de déformation de l'éprouvette augmente, la taille des fibrilles n'évolue pas, contrairement à leur orientation. Ainsi, on observe la disparition des sphérolites au profit d'une structure type *shish kebab*, pour laquelle les fibrilles sont plus ou moins alignées dans la direction de traction. Pour des taux de déformation plus importants une organisation plaquettaire apparaît. Toutes les plaquettes sont orientées dans la direction de traction[14].

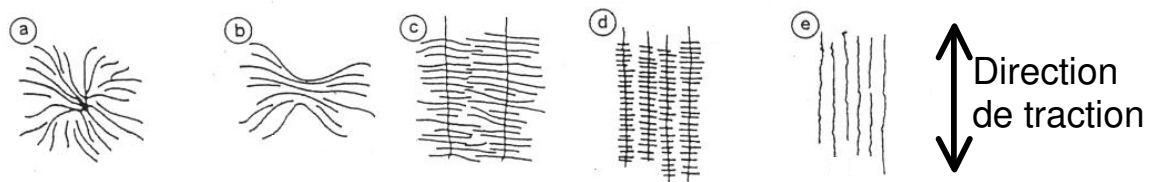


Figure V-2 : Evolution de la morphologie des structures cristallines d'un film de caoutchouc naturel pour différents taux de déformation (a) 0%, (b) 50%, (c) 100%, (d) 200%, (e) supérieur à 300% [4].

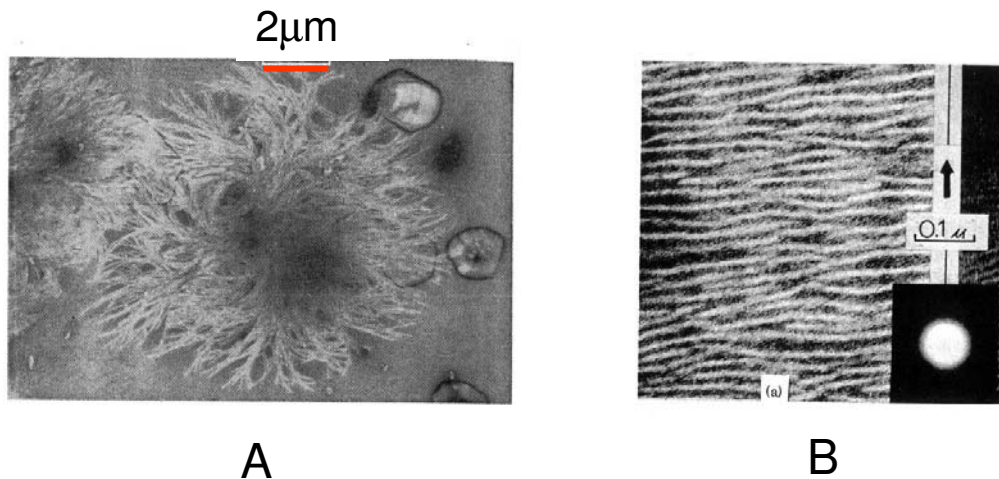


Figure V-3 : Observations TEM des morphologies d'éprouvettes étirées à 0% de déformation (a)[7] et à 100% de déformation (b)[3], puis laissées cristallisées à -25°C.

L'étude du volume [3,12,13,20,21] de ces plaquettes a permis de constater que celui-ci restait constant quel que soit le taux de déformation. En revanche les dimensions des petites plaquettes évoluent légèrement quand le taux de déformation augmente. Elles s'allongent dans la direction de traction, et diminuent dans les deux directions perpendiculaires.

#### 2.4. Approche thermodynamique de la cristallisation induite

Flory[22] a développé un modèle thermodynamique de la cristallisation induite permettant d'estimer les grandeurs thermodynamiques caractéristiques d'un état de cristallisation du matériau : le degré de cristallisation, la température de cristallisation et l'effet de la cristallisation sur la courbe contrainte-déformation.

Le modèle s'appuie sur les fluctuations d'orientation des chaînes de polymère et de l'évolution de l'entropie. Il suppose que la cristallisation se produit à la suite d'une déformation, les deux phénomènes n'étant pas simultanés. De plus, il fait l'hypothèse que l'état d'équilibre de cristallisation est toujours atteint. Enfin, il considère que les cristallites sont toutes alignées dans la direction de traction et que la longueur des chaînes de caoutchouc est très grande devant la taille des cristallites et qu'en conséquence une chaîne traverse une cristallite de part en part.

Ce modèle, certes limité, permet de rendre compte assez bien des phénomènes observés.

#### Le taux de cristallinité

Flory établit donc que le taux de cristallinité à l'équilibre dépend de la déformation et de la température selon la relation suivante :

$$\chi = 1 - \left[ \frac{\frac{3}{2} - \varphi(\lambda)}{\frac{3}{2} - \theta(T)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{eq. V-1})$$

$$\text{avec } \varphi(\lambda) = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda}{n^{\frac{1}{2}}} - \frac{\lambda^2 + \frac{1}{\lambda}}{n} \quad \text{et} \quad \theta(T) = \frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T} \right)$$

où  $\lambda$  est le taux d'extension des chaînes,  $n$  le nombre de monomères par chaîne,  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion par segment de chaîne,  $R$  la constante des gaz parfait et  $T_m^0$  la température de fusion des cristallites.

### La force de traction

La force de traction s'exprime ainsi de la manière suivante :

$$f = \frac{\sigma RT}{\chi} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} - \left(\frac{6n}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (1 - \chi) \right) \quad (\text{eq. V-2})$$

avec  $\sigma$  la densité volumique de chaîne, et  $\chi$  le taux de cristallinité de l'échantillon.

L'expression ci-dessus prédit une diminution de la force avec le taux de cristallinité, qui est effectivement observée sur les courbes de charge du caoutchouc naturel. En revanche, cette expression ne tient pas compte de l'auto-renforcement, lié à l'augmentation des points de réticulation et qui aura pour conséquence une augmentation de la contrainte par rapport à la contrainte en l'absence de cristallisation.

### La température de fusion

Expression de la température de fusion :

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} - \frac{R}{\Delta H_f} \left[ \left(\frac{6}{\pi n}\right)^{\frac{1}{2}} \lambda - \frac{\lambda^2}{2n} - \frac{1}{\lambda n} \right] \quad (\text{eq. V-3})$$

où  $\lambda$  est le taux d'extension des chaînes,  $n$  le nombre de monomères par chaîne,  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion par segment de chaîne,  $R$  la constante des gaz parfait et  $T_m^0$  la température de fusion des cristallites au repos. L'expression déterminée par Flory montre que la température de fusion des cristallites augmente avec le taux d'élongation, ce qui a été mesuré de nombreuses fois. En revanche on remarque que lorsqu'on fait tendre  $\lambda$  vers 1, on ne retrouve pas la valeur de la température de fusion au repos  $T_m^0$ , mais une valeur légèrement inférieure, ce qui montre une des limites de la théorie.

## 2.5. Données expérimentales sur la cristallisation induite

### Influence de la température

A température ambiante la cristallisation apparaît à partir d'un certain taux de déformation. Trabelsi *et al*[8] et Miyamoto *et al* [16] ont montré que le taux de déformation auquel on observe la fusion des cristallites variait en fonction de la température. Par extension, ils en ont déduit qu'il en était de même pour le taux d'apparition des cristallites. Ainsi, plus la température de l'essai est élevée, plus le seuil de cristallisation sera atteint à des taux de déformation élevés.

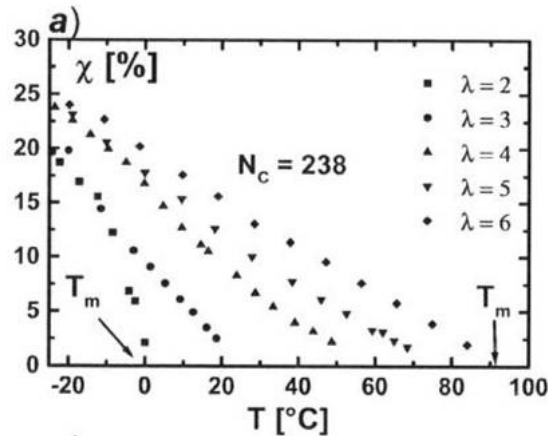


Figure V-4 : Evolution de la température de fusion des cristallites en fonction du taux de déformation pour du caoutchouc naturel pur (la densité de réticulation est donnée par  $N_c$ )[8].

### Evolution de la cristallisation au cours d'un cycle

L'utilisation du rayonnement synchrotron comme source de rayon X [12,15,20,23-26] a permis de mesurer en temps réel, au cours d'essais de traction, l'évolution de la cristallisation induite. La Figure V-5 présente les courbes de contrainte et de cristallisation en fonction du taux de déformation au cours d'un cycle. La mesure simultanée de la contrainte et de la cristallisation induite permet de comprendre l'allure de la courbe de charge.

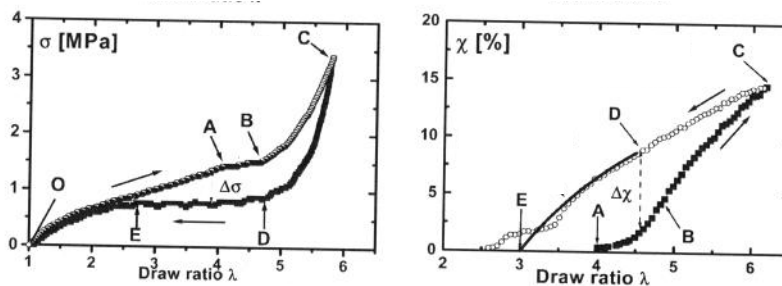


Figure V-5 : Evolution de la contrainte (à gauche) et du taux de cristallisation (à droite) en fonction du taux de déformation pour une éprouvette de caoutchouc naturel non chargé.[8] Le taux de réticulation est donné par  $N_c=238$ .

Pour un taux de déformation proche de  $\lambda=4$  on observe une diminution de la pente de la contrainte (point A). Cette diminution de la croissance de la contrainte correspond à l'apparition de la cristallisation induite. Or Flory [22] a montré que la formation de cristallites avait pour effet de relaxer la contraintes sur les chaînes voisines (eq. V-2). On observe donc un plateau, du fait de la compétition entre deux phénomènes : la diminution de la contrainte liée à la cristallisation et l'augmentation de celle-ci imposée par le déplacement de la traverse. On observe dans la partie B à C une augmentation de la contrainte qui est attribuée à l'autorenforcement (les cristallites jouant le rôle de particules solides renforçantes).

Au cours du retour du cycle on observe une hystérèse mécanique importante bien que le matériau ne soit pas chargé. On observe également une hystérèse de cristallisation. En effet les cristallites mettent plus de temps à fondre, ainsi pour un  $\lambda$  donné le taux de cristallisation est plus élevé au retour qu'à l'aller. Il est intéressant de noter que la courbe de retour rejoint la courbe aller au moment où la cristallinité disparaît (point E). C'est la raison pour laquelle Trabelsi associe l'hystérèse à la cristallisation induite.

Lors d'expériences similaires, Toki[15] observe une augmentation du taux de cristallinité au début de la phase de retour du cycle (alors que la contrainte et la déformation diminuent).

Dans la continuité de ces travaux, Chenal *et al*[12] ont étudié le lien entre l'effet Mullins et la cristallisation induite. Comme pour la courbe contrainte-déformation, ils observent une diminution du taux de cristallisation avec le nombre de cycles, jusqu'à atteindre un état stable au bout de quelques cycles.

L'évolution de la contrainte à grande déformation est souvent attribuée, pour une grande partie, à la cristallisation induite. Cependant Toki [23-25] a constaté une déformation du halo amorphe des clichés de diffraction. Cette déformation traduit le fait qu'une partie des chaînes est fortement orientée mais ne cristallise pas. Il évalue la fraction volumique d'amorphe orientée entre 5 et 20% soit une fraction volumique comparable à la fraction cristalline. La partie amorphe orientée pourrait donc également influencer sur les propriétés mécaniques.

### Dimension des cristallites

Grâce à la mesure *in situ* de la cristallisation dans une éprouvette de caoutchouc naturel pur, Trabelsi *et al.* [8] ont pu mesurer l'évolution de la taille des cristallites. La largeur des plaquettes cristallines diminue quand le taux de déformation augmente, mais leur volume reste constant. En revanche Chenal *et al.*[12] n'ont pas mesuré de variation des dimensions des cristallites dans des matériaux chargés avec le silice ou du noir de carbone. D'après les mesures de Trabelsi d'une part et de Chenal d'autre part les dimensions des cristallites, à 25°C sont en moyenne de  $l_{200}=12\text{nm}$ ,  $l_{120}=3\text{nm}$  et  $l_{002}=12\text{nm}$ .

L'étude du volume [3,12,13,20,21] de ces plaquettes a permis de constater que celui-ci restait constant quel que soit le taux de déformation. En revanche les dimensions des petites plaquettes évoluent légèrement quand le taux de déformation augmente. Elles s'allongent dans la direction de traction, et diminuent dans les deux directions perpendiculaires.

### Influence des paramètres de formulation

L'influence des paramètres de formulations sur la cristallisation induite à également été étudiée dans la littérature. Trabelsi *et al.*[8] puis Chenal *et al.*[20], ont pu mettre en évidence l'existence d'un optimum de la densité de réticulation sur la cinétique de cristallisation.

### Matériaux renforcés

Peu d'articles dans la littérature présentent des résultats de mesure de cristallisation induite dans des matériaux renforcés[9,12]. Par ailleurs, il n'a encore jamais été fait mention dans la littérature du lien entre la cristallisation induite et les propriétés ultimes des matériaux. Dans cette étude, nous avons décidé d'étudier ce phénomène dans du caoutchouc naturel pur et dans du caoutchouc naturel renforcé, afin d'identifier comment la présence de charges modifie la cristallisation induite. L'influence du taux de charge, du type de charge, de l'interface charge-matrice sur le seuil de cristallisation et l'orientation des cristallites ont été étudiées. Pour ce faire, des expériences de diffraction des rayons X *in situ* au cours d'un essai de traction

uniaxial ont été effectuées. Les expériences de diffraction ont été faites au Laboratoire de Physique du Solide à Orsay en collaboration avec Pierre-Antoine Albouy.

### **3. Génération de rayon X**

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895, et les premières expériences de diffraction par Laue datent de 1913. W.H Bragg et W.L. Bragg (père et fils) ont contribué au développement de la radiocristallographie moderne, qui permet de résoudre la structure des cristaux. Les rayons X utilisés en diffraction ont un domaine de longueur d'onde qui s'étend de 0,1 à 2,5 Å (5 à 120 keV) ; Ils sont produits usuellement par impact d'un faisceau d'électrons de haute énergie sur une cible métallique. Les électrons incidents arrachent les électrons de cœur des atomes métalliques. La relaxation des électrons des couches externes vers les niveaux vacants est à l'origine de l'émission d'un rayonnement de fluorescence caractéristique de la transition entre ces deux niveaux. Les raies de fluorescence sont caractéristiques de la nature électronique de la cible. Généralement on travaille avec les raies les plus intenses de la série  $K\alpha$ .

Il existe trois grands types de source de rayon X ; les tubes scellés, les anodes tournantes et les synchrotrons. Les tubes scellés sont des tubes de verres, dans lequel règne un vide poussé. Aux extrémités du tube, se trouve une anode (un filament de tungstène) et à l'autre une cathode (une cible métallique en cuivre). Le passage d'un courant électrique dans l'anode libère des électrons, lesquels seront accélérés par l'application d'une haute tension entre les deux électrodes, et viendront frapper la cible métallique pour générer les rayons X. Une telle source présente l'avantage de générer un faisceau de rayon X est très stable ; son intensité varie peu au cours du temps. Malheureusement, les tubes scellés ont un rendement très faible, puisque 99% de la puissance électrique est dissipée en chaleur, ils demandent donc un refroidissement. Pour pallier cet inconvénient, une autre source de rayon X a été développée, l'anode tournante. Le principe de fonctionnement est le même que pour un tube scellé, mais la plaque de cuivre est cette fois-ci mobile de sorte que le faisceau d'électron ne tape pas toujours au même endroit. Cela permet donc d'avoir un faisceau plus intense, mais l'intensité du faisceau perd en stabilité. Enfin on peut également utiliser comme source de rayon X le rayonnement Synchrotron.

### **4. Absorption des rayons X**

L'absorption des rayons X résulte de la diffusion élastique et inélastique et de l'effet photoélectrique, ce dernier étant largement prédominant sur le premier. Dans l'effet photoélectrique, un photon X est absorbé par un atome, et l'excès d'énergie est transféré à un électron qui est éjecté de l'atome. Il s'en suit une émission de fluorescence X ou l'émission d'un électron Auger. L'intensité  $I(z)$  d'un rayon X monochromatique après avoir traversé une épaisseur  $z$  est :

$$I(z) = I_0 e^{-\mu\rho z} \quad (\text{eq. V-4})$$

où  $\rho$  est la masse volumique et  $\mu$  le coefficient d'absorption massique. Il a été montré qu'on pouvait considérer  $\mu$  comme constant tout au long de l'expérience de traction. Pour un atome de numéro atomique  $Z$ , l'absorption croît en fonction de  $Z^4$ .

## 5. Principe de la diffraction des rayons X

### 5.1. Définitions

#### Réseau direct - réseau réciproque

Un cristal est un objet tridimensionnel périodique. On parle alors de réseau. L'ensemble des points du réseau peut être décrit par la translation du motif initial selon un vecteur  $\vec{T}$

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (\text{eq. V-5})$$

Où u, v et w sont des entiers relatifs et  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  les vecteurs de base du réseau ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ , et  $\vec{c}$  sont donc indépendants).

On définit également un réseau réciproque, dont les vecteurs de base sont par définition :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})} ; \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})} ; \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})}$$

où  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  est le déterminant, c'est-à-dire le volume de la maille. On note avec une \* les vecteurs du réseau réciproque. Une propriété intéressante du réseau réciproque, est que le produit scalaire d'un vecteur du réseau direct  $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  par un vecteur du réseau réciproque  $\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  est un entier.

#### Plan réticulaire

Dans le réseau direct, on définit des familles de plans parallèles équidistants appelés plans réticulaires et d'équation dans la base formée par les trois vecteurs  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  :

$$hx + ky + lz = m \quad (\text{eq. V-6})$$

(h,k,l) sont les indices de Miller de la famille de plans considérée. Pour tout nœud M du réseau de coordonnées (u,v,w), il existe un plan de la famille (h,k,l) tel que  $xu+yv+zw=m$ .

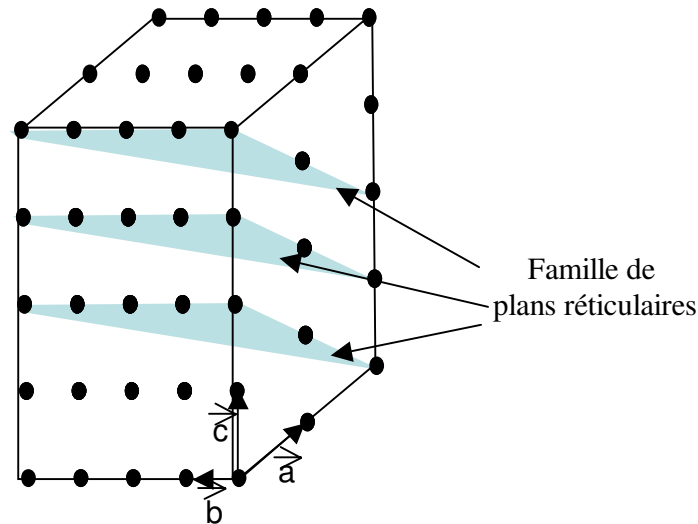


Figure V-6 : Schéma du réseau direct avec représenté une famille de plans réticulaires.

Dans le réseau réciproque, un nœud donné par l'extrémité du vecteur  $\vec{T}^*$  correspond à une famille de plans réticulaires (hkl) dans le réseau direct.

$$\vec{T}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{eq. V-7})$$

Ce vecteur est perpendiculaire au plan réticulaire (hkl) et sa norme est égale à  $\frac{1}{d_{hkl}}$  où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans réticulaires adjacents d'une même famille de plans du réseau direct.

### 5.2. Condition de réflexion de Bragg

Considérons un objet périodique dans une dimension. On symbolise la périodicité par une succession de plans à égale distance, comme indiqué sur la Figure V-7. La périodicité des plans va leur permettre de diffracter la lumière. La diffraction n'est pas isotrope ; en effet il existe des directions privilégiées dans lesquels la lumière sera diffractée. La relation entre la distance inter plan, la longueur d'onde et l'angle de diffraction est donnée par la relation de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda \quad (\text{eq. V-8})$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayon,  $d_{hkl}$  la distance inter réticulaire et  $\theta$  l'angle de diffraction



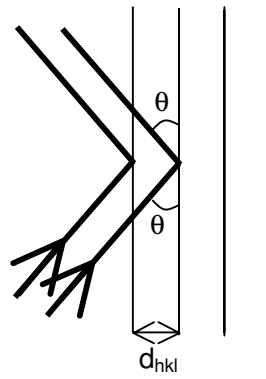


Figure V-7 : Schéma de diffraction de rayon sur une famille de plans.

Cela correspond aux directions pour lesquelles les rayons diffractés interfèrent constructivement.

### 5.3. La Condition de Laue

De nombreux objets tels que les cristaux ont une périodicité tridimensionnelle.

On considère une rangée [27] éclairée par une onde plane monochromatique de vecteur

d'onde  $\vec{k}_0$ . On regarde la diffraction du faisceau par les nœuds du réseau présent sur la rangée dans une direction  $\vec{s}$ .

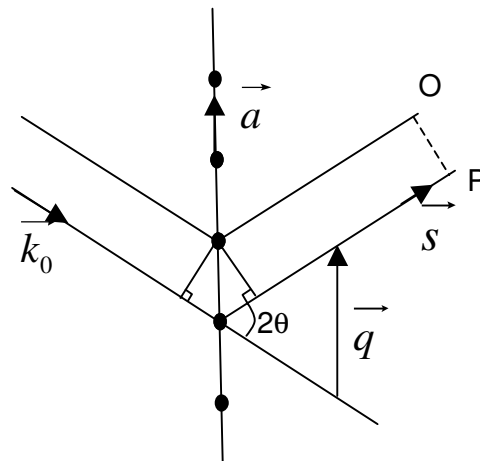


Figure V-8 : Schéma de la diffraction d'un faisceau de rayon par un plan réticulaire.

La différence de phase entre l'onde incidente et l'onde diffractée dans la direction  $\vec{s}$  entre les points O et P est

$$\varphi = 2\pi \vec{q} \cdot \vec{a} \quad (\text{eq. V-9})$$

Il y aura donc diffraction (interférence des ondes diffusées) uniquement lorsque

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = k \quad \text{avec } k \text{ entier}$$

où  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion  $\vec{q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \vec{u}$

Cette relation doit s'appliquer à toutes les directions des plans de réticulation, susceptible de diffracter, d'où

$$\vec{r}_{uvw} \cdot \vec{q} = k \quad (\text{eq. V-10})$$

Or une propriété du réseau réciproque est  $\vec{r}_{uvw} \cdot \vec{r}_{uvw}^* = \text{entier}$ . Les seules directions de diffraction permises sont donc celles où  $\vec{q}$  coïncide avec un vecteur du réseau réciproque, d'où la condition de Laue :

$$\vec{q} = \vec{r}_{uvw}^* \quad (\text{eq. V-11})$$

#### 5.4. La sphère d'Ewald

##### Le cristal parfait

Pour déterminer la figure de diffraction d'un cristal, on le place au centre d'une sphère de rayon  $1/\lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement, appelée sphère d'Ewald. Le faisceau incident traverse la sphère en I, qui est aussi un nœud du réseau réciproque. Les directions de diffraction sont données par l'intersection des points du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald. C'est une manière graphique d'exprimer la condition de Laue.

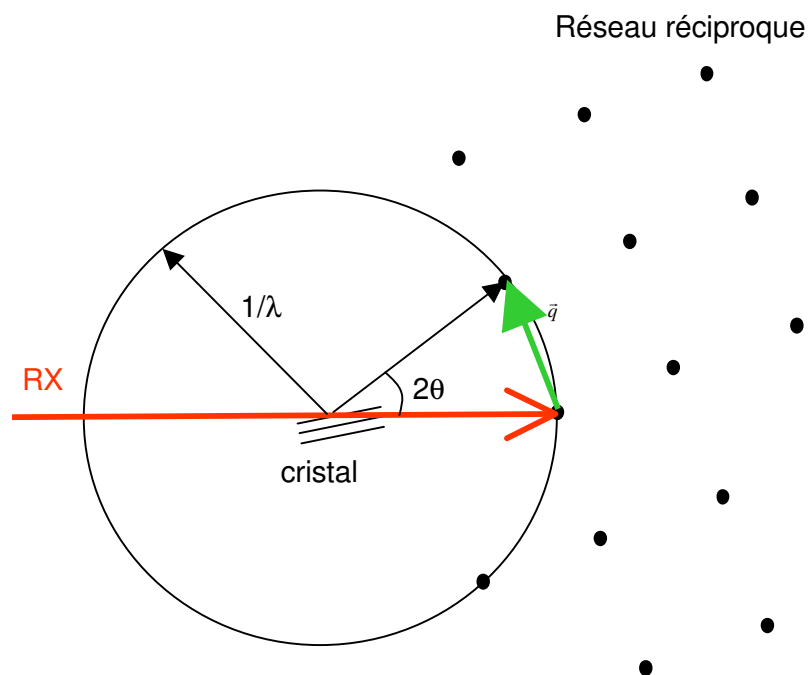


Figure V-9 : Schéma de la sphère d'Ewald.

### Le diagramme de poudre

Le diagramme de poudre est la figure de diffraction donnée par une poudre de petits cristaux. La poudre de cristaux est constituée de multiples cristaux orientés de manière aléatoire. Aucune direction privilégiée ne sera donc visible sur le cliché de diffraction. La figure de diffraction sera donc une succession d'anneaux concentriques dont la position renseignera sur les distances réticulaires.

### 5.5. Les informations obtenues

#### Taux de cristallisation

L'intensité des pics de diffraction est lié au taux de cristallinité. En effet on peut calculer le taux de cristallisation de l'échantillon à partir du rapport de l'aire des pics de diffraction et du halo amorphe.

#### Orientation des cristallites

La largeur azimutale des pics de diffraction nous renseigne sur l'orientation des cristallites. Si elles étaient parfaitement alignées avec la direction de traction, on aurait un pic de Dirac, mais ce n'est pas le cas. Plus le pic est large moins elles sont orientées.

#### Taille des cristallites

L'épaisseur des pics de diffraction dépend de la taille des cristallites. Pour limiter la durée de transfert des données de la camera vers l'ordinateur, nous avons réalisé un *binning* (les pixels ont été regroupé par 3 dans les deux directions de la caméra). Les clichés obtenus ne nous permettent donc pas de connaître quantitativement la taille des cristallites.

## **6. L'expérience de diffraction**

### 6.1. Montage expérimental

La Figure V-10 montre le schéma du montage utilisé pour les expériences de diffraction des rayons X. La source utilisée est une anode tournante au cuivre. La raie utilisée est la  $K\alpha$  (longueur d'onde  $\lambda=0,154$  nm). En sortie d'anode, le faisceau de rayons X est ensuite dirigé sur un monochromateur, par un jeu de miroirs. Il traverse ensuite un *shutter*, avant d'être collimaté, pour obtenir un faisceau circulaire à peu près parallèle (diamètre 1mm environ). L'éprouvette est placée sur une machine de traction développée au laboratoire. La machine de traction est placée directement en sortie du collimateur sur une platine de déplacement verticale, et est conçue pour tirer de manière symétrique l'éprouvette, afin que la zone de l'échantillon devant le faisceau ne change pas au cours de l'expérience.

A 40 mm de l'éprouvette et dans l'axe du faisceau, se trouve une photo diode (placée sur le *beam stop*), qui arrête le faisceau, et qui mesure l'intensité du faisceau direct après traversée de l'échantillon, c'est à dire l'absorption. Enfin, placé juste derrière la diode se trouve un photo détecteur 2D (camera au phosphore, Princeton Instrument) qui enregistre les clichés de diffraction de taille 50\*50mm., avec 1340 x 1300 pixels. Le détecteur est refroidi à  $-50^{\circ}\text{C}$  durant toute l'expérience.

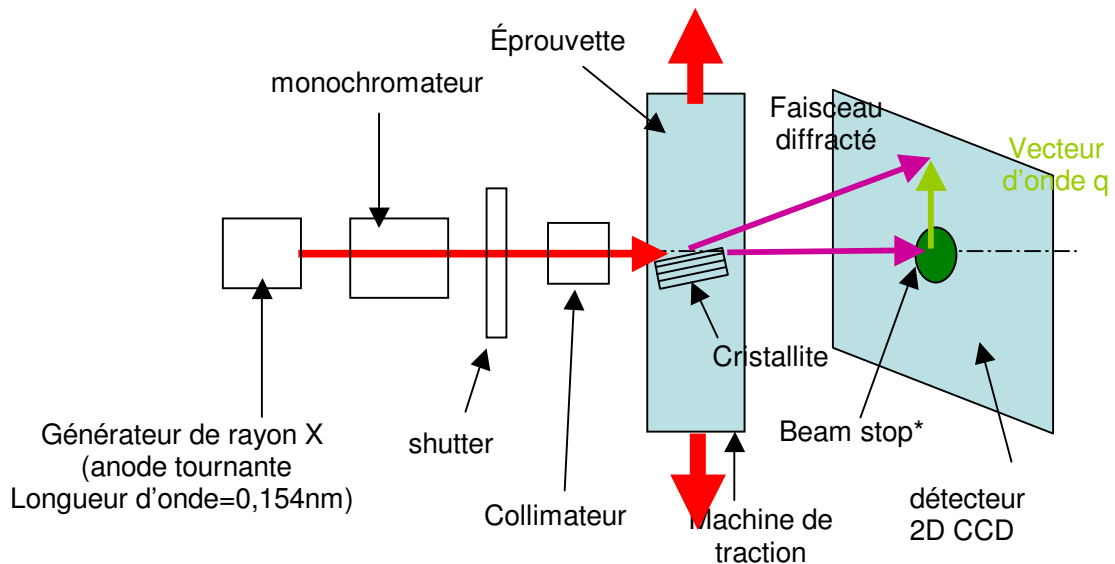


Figure V-10 : Schéma du montage expérimental de diffraction des rayons X, couplée à l'essai de traction.

Pour les essais en température, un four a été construit et adapté sur la machine de traction. Il permet de ne chauffer que la partie centrale de l'éprouvette, traversée par le faisceau de rayons X. Le four est schématisé Figure V-11. Il s'agit d'un bloc de cuivre dont la température est régulée grâce à la circulation d'un fluide (mélange eau-glycérol) dont la température est strictement contrôlée. La température du fluide varie entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $+80^{\circ}\text{C}$ . Avant l'expérience, la température de la chambre du four a été vérifiée sur toute la gamme de température, soit de  $-10$  à  $+80^{\circ}\text{C}$ . La différence de température entre la chambre du four et le fluide ne dépasse pas  $1^{\circ}\text{C}$ .

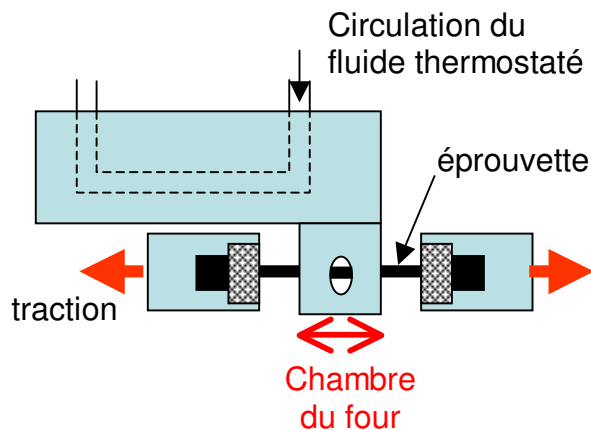


Figure V-11 : Schéma du four adapté à l'expérience de diffraction des rayons X.

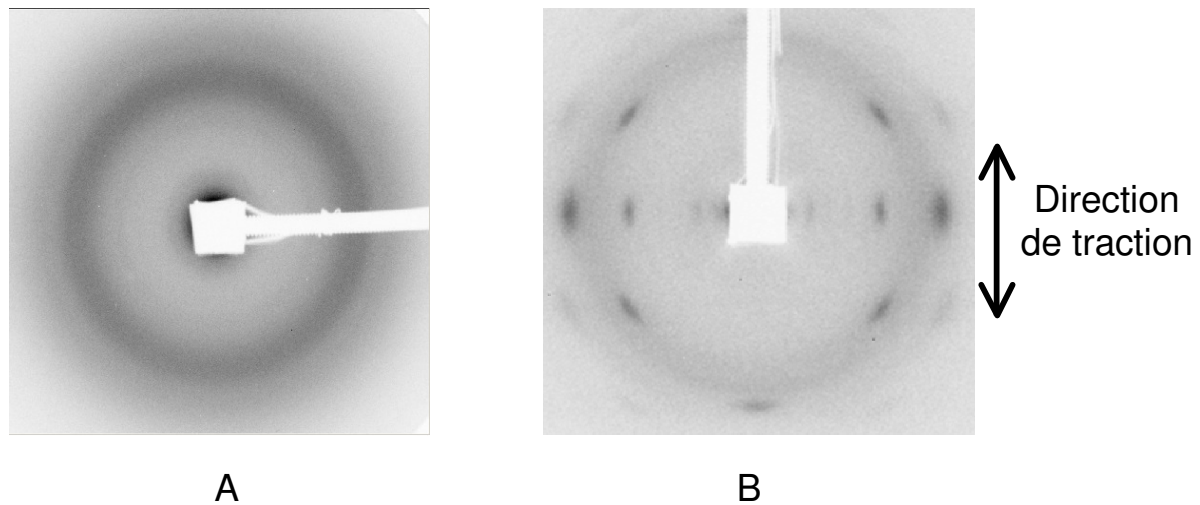
### 6.2. Protocole expérimental

L'éprouvette est d'abord positionnée dans les mors. Ceux-ci sont ensuite placés sur la machine de traction à l'aide d'un système d'attache rapide. La distance entre les mors est réglée de manière à ce que l'éprouvette ne soit pas tendue (le réglage s'effectue à l'œil). L'intensité du faisceau direct, ainsi que l'intensité du faisceau traversant l'éprouvette non étirée sont ensuite mesurées. Les horloges des ordinateurs pilotant la machine de traction et celui pilotant la camera au phosphore sont synchronisées. La vitesse de traction est de

0,1mm/s (ce qui correspond à  $\dot{\lambda}=1,4.10^{-3} s^{-1}$ ) et la durée d'acquisition d'un cliché de diffraction est de 10 s. Entre deux clichés, 2s sont nécessaires au transfert des données de la caméra vers l'ordinateur. L'acquisition et le transfert des données provenant de la caméra sont les paramètres qui limitent la vitesse de traction. A la fin de l'expérience, l'heure de début d'acquisition des clichés est notée, pour pouvoir par la suite associer à un cliché de diffraction les valeurs de force et intensité transmises mesurées.

### 6.3. Clichés obtenus

La Figure V-12 présente deux clichés de diffraction l'un correspond à un échantillon faiblement étiré et le cliché B correspond à un échantillon cristallisé.



**Figure V-12 : Clichés typiques de diffraction d'un caoutchouc naturel (A) au repos, (B) cristallisé sous tension.**

Le cliché A est la figure de diffraction enregistrée pour une éprouvette très faiblement étirée, qui n'a pas encore cristallisée. On observe la présence un halo circulaire diffus. Ce halo est la conséquence de la diffusion des rayons X par les chaînes de polymère. Au repos le polymère est amorphe, c'est-à-dire qu'il ne possède aucune organisation des chaînes. Par conséquent il n'y a pas de direction privilégiée de diffusion, d'où la présence d'un halo circulaire. Comme il n'y a pas d'organisation cristalline les distances inter chaîne ou inter monomère sont pas fixe. Comme dans un liquide, on va avoir une distribution de distance inter monomère, ce qui va engendrer le caractère diffus du halo.

La figure B présente un cliché de diffraction enregistré lorsque le caoutchouc cristallise. On observe alors la présence de taches de diffraction. Toutefois le halo amorphe est toujours présent. En effet, seulement une fraction de la matrice cristallise.

Il ne cristallise que partiellement sous la forme d'une multitude de petites cristallites, dont chacune diffractera et contribuera à la figure de diffraction. Les cristallites ont la forme de petites plaquettes, dont la direction de la normale est proche de la direction de traction. L'organisation cristalline implique une distance caractéristique entre les chaînes, mais aucune direction n'est privilégiée dans le plan xOy, comme visible sur le schéma de la Figure V-13. En conséquence, dans l'espace réciproque on a un tore, comme indiqué sur la Figure V-14

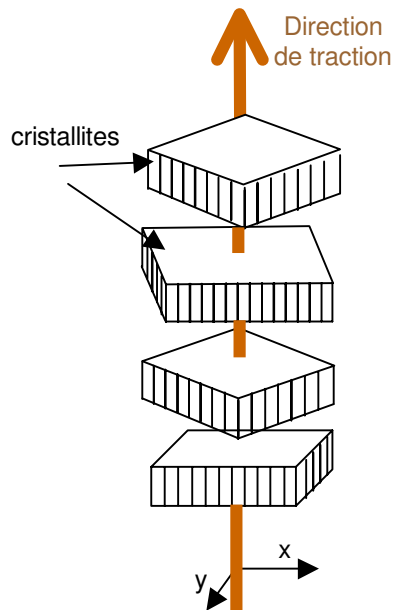


Figure V-13 : Schéma de l'orientation des cristallites par rapport à la direction de traction.

D'autre part, le détecteur est plan, et dans le cas de notre expérience il est placé perpendiculairement à la direction du faisceau incident. Dans une telle position, la tache  $[002]$  n'est pas située exactement sur la sphère d'Ewald ; elle ne sera donc que partiellement visible, et ne sera pas exploitée.

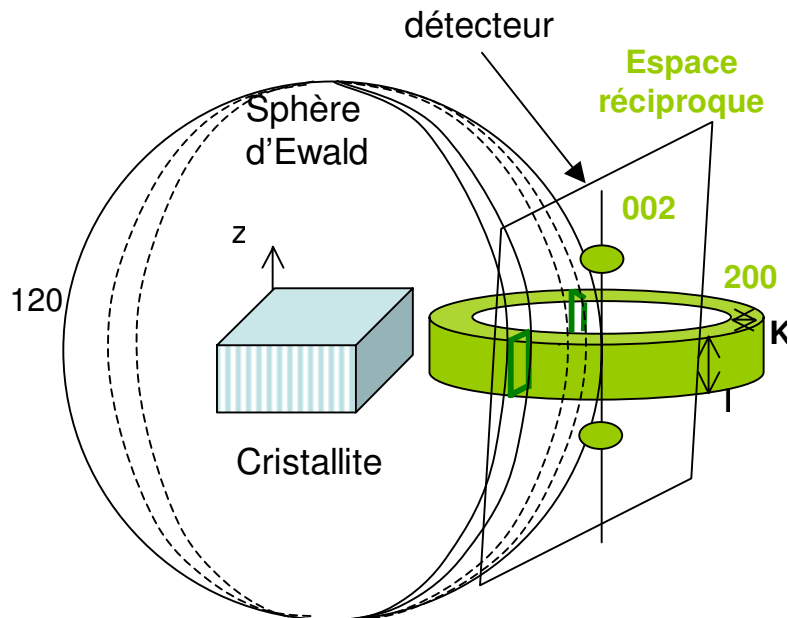


Figure V-14 : Représentation de la sphère d'Ewald et de la figure de diffraction des cristallites du caoutchouc naturel dans l'espace réciproque.

#### 6.4. Analyse des clichés de diffraction

Un *scan* circulaire englobant les huit taches de diffraction est effectué, comme cela est visible sur la Figure V-15.

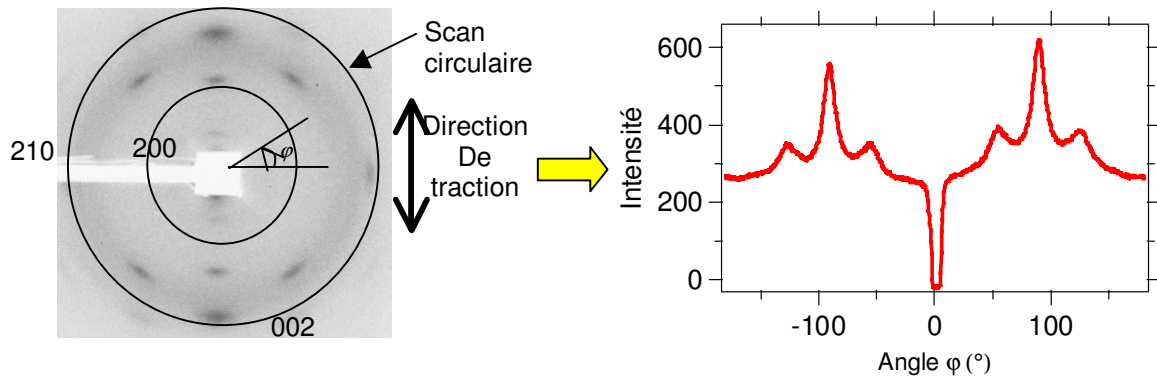


Figure V-15 : Schéma du scan circulaire utilisé pour mesurer la cristallisation, et de profil d'intensité obtenu par sommation radiale le long du scan.

Seulement six pics, au lieu des huit attendus, sont visibles sur le profil d'intensité du *scan* circulaire de la Figure V-15. L'absence de deux pics provient du fait que les taches d'indice [200] et [210] ont la même abscisse angulaire  $\varphi$ . En conséquence elles sont superposées sur le *scan*.

#### Corrections

Comme décrit précédemment un cliché de diffraction contient de nombreuses informations sur la cristallisation. Cependant ces informations ne sont pas directement disponibles. En effet de nombreux biais, liés à l'environnement et à l'instrumentation viennent modifier le cliché de diffraction. Pour obtenir l'information désirée, il convient donc d'appliquer quelques corrections. Les biais identifiés, qui seront corrigés, sont les suivants :

- Les rayons cosmiques : ce sont des particules très énergétiques venues de l'espace. Elles n'apparaissent généralement que sur un seul cliché et donnent un pic très fin et très intense. Ces pics sont donc supprimés par l'ajustement des courbes.
- Le fond de l'air : l'air diffuse également une partie du faisceau de rayon X. Il faut donc supprimer cette composante. La diffusion de l'air est moyennée sur une centaine de clichés. Elle est ensuite retirée du fond amorphe en la modulant avec l'intensité transmise.
- Le fond de la camera : la camera possède un bruit de fond propre dont il faut également tenir compte. Pour ce faire, une centaine de clichés de diffraction en absence de faisceau est enregistrée. La valeur moyenne du bruit de fond de la caméra est ensuite calculée puis ôtée du halo amorphe.
- L'absorption liée aux charges : Comme tous les matériaux, les charges absorbent les rayons X, ce qui a pour effet de diminuer la contribution du faisceau direct au halo amorphe. Le coefficient d'absorption varie en fonction de  $Z^4$ , avec  $Z$  le numéro atomique. Comme le numéro atomique de la silice est bien plus grand que celui du carbone, il faudra appliquer des coefficients correcteurs différents suivant la fraction volumique et le type de charge utilisé. De plus, pour avoir une meilleure précision des

résultats, il est important d'avoir une intensité transmise et diffractée relativement élevée. C'est la raison pour laquelle les éprouvettes de silice seront deux fois moins épaisses que celles chargées au noir de carbone.

### Calcul de la cristallinité absolue

Pour un vecteur d'onde  $\vec{q}$  donné, l'intensité dans la couronne (représentée Figure V-15) est constante au cours du temps. La cristallinité absolue est donnée par le rapport entre l'aire des pics de diffraction et l'aire totale (aire des pics de diffraction et du fond amorphe). Pour pouvoir calculer ces deux grandeurs, l'intensité du scan circulaire est ajustée par la méthode de Nelder-Mead, à l'aide de plusieurs fonctions. Dans un premier temps, afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, on superpose les deux parties symétriques de la courbe, comme indiqué sur la Figure V-16.

Pour ajuster les 3 pics de diffractions qui apparaissent en fonction de l'angle azimutale  $\varphi$ , on utilise des fonctions de Pearson VII :

$$P(\varphi) = \frac{A}{1 + \left( \frac{\varphi - \varphi_0}{\Delta^2} \right)^{3.1063}} \quad (\text{eq. V-12})$$

ou  $A$  est l'amplitude du pic,  $\varphi_0$  la position centrale du pic et  $\Delta$  sa largeur à mi-hauteur. Le fond amorphe est ajusté à l'aide d'une fonction de la forme :

$$B(\varphi) = M + C \cos^2(\varphi) \quad (\text{eq. V-13})$$

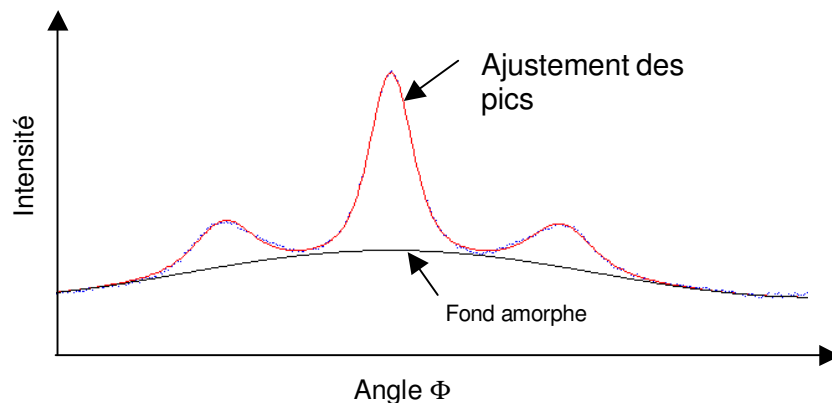


Figure V-16 : Ajustement des données expérimentales par les fonctions de Pearson VII et cosinus.

### Calcul de la déformation locale

La déformation locale est calculée *in situ* à partir de la mesure de l'absorption, ou plus exactement grâce à la valeur de l'intensité transmise mesurée par la diode placée dans le *beam stop*. En effet l'intensité transmise est liée à l'épaisseur de matière traversée par la relation suivante :



(eq. V-14)

$$I_{trans} = I_0 e^{\mu e} = I_0 e^{\mu \frac{e_0}{\sqrt{\lambda}}}$$

$I_{trans}$  est mesurée par la diode située dans le *beam stop*.  $I_0$  est l'intensité transmise de l'éprouvette non étirée,  $e$  l'épaisseur de l'éprouvette,  $e_0$  l'épaisseur de l'éprouvette au repos,  $\lambda$  l'étirement local, et  $\mu$  le coefficient d'absorption volumique. Il a été démontré que  $\mu$  pouvait être considéré comme constant tout au long de l'expérience[31]. Le taux d'élongation local peut donc être calculé à partir de l'équation précédente :

$$\sqrt{\lambda} = \frac{\ln\left(\frac{I_{repos}}{I_0}\right)}{\ln\left(\frac{I_{trans}}{I_0}\right)} \quad \text{(eq. V-15)}$$

Il est intéressant de noter pour une interprétation rapide des résultats dans la suite, que la déformation évolue de façon monotone avec l'intensité transmise.

Afin de vérifier la qualité de la mesure de la déformation avec l'absorption, une mesure simultanée de la déformation à l'aide d'une camera est effectuée.

Deux marques sont faites sur l'éprouvette à l'aide d'un stylo. Des images sont prises toutes les minutes avec la caméra. A partir des images obtenues, la déformation de l'éprouvette est calculée. La Figure V-17 représente la mesure de la déformation par absorption et la mesure de la déformation par la caméra.

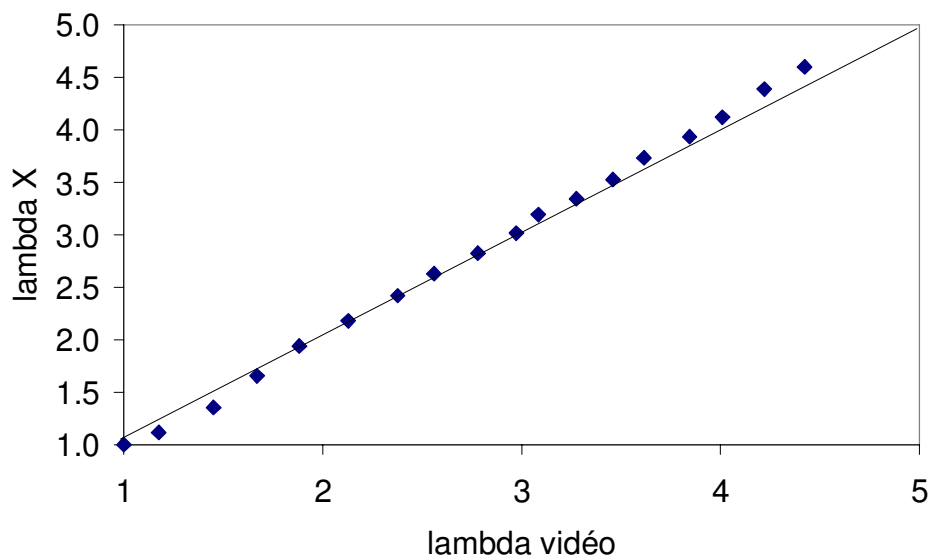


Figure V-17 : Comparaison des mesures de déformation par absorption des rayons X et par mesure vidéo pour une éprouvette de NR silice- TESPT.

On observe une relativement bonne corrélation entre les deux mesures. A  $\lambda=4$  on observe un léger écart entre le rapport d'étirement mesuré par la mesure d'absorption et la mesure vidéo. L'écart correspond à une variation de volume de l'ordre de 4%. Dans ce chapitre toutes les mesures de déformation sont les valeurs calculées à partir de la mesure de l'absorption.

### Mesure du seuil de cristallisation

Le programme d'ajustement des pics de diffraction (les 3 pics de diffractions présentés figure V.16), contient 11 paramètres différents. Si les onze paramètres sont variables, la durée du calcul est très longue ; c'est la raison pour laquelle, certains paramètres dont la valeur varie très peu au cours d'un essai sont fixés (6 paramètres fixés : la position des pics et leurs largeurs à mi hauteur) Avant chaque analyses le programme traite 5 clichés en laissant les 11 paramètres variables. Cela permet donc de déterminer pour chaque échantillon les valeurs des paramètres fixes. Le programme essaie donc d'ajuster les pics de diffraction, même s'ils ne sont pas présents. Il en résulte sur la courbe de cristallisation en fonction de la déformation un bruit de fond. Il devient donc difficile de déterminer le seuil de cristallisation. Pour ce faire, un protocole a été établi. La valeur moyenne du bruit est calculée sur les quinze premiers clichés. Les taux de déformation atteints au quinzième cliché sont suffisamment faibles pour considérer que la cristallisation n'a pas encore débuté. A partir d'une valeur élevée de la cristallisation (5%), toutes les valeurs de cristallinité mesurées par ordre de  $\lambda$  décroissant sont comparées à la valeur moyenne du bruit. Lorsque la valeur de la cristallinité mesurée est égale à la valeur moyenne du bruit, on considère qu'on a atteint le seuil de cristallisation et toutes les valeurs de cristallinité mesurées pour les déformations plus faibles sont mises à 0.

## **7. La cristallisation induite dans le caoutchouc naturel pur**

### **7.1. Cristallisation au cours d'un cycle de traction**

Dans un premier temps, et pour avoir une référence, on s'intéresse à la cristallisation induite dans le caoutchouc naturel pur. La Figure V-18 présente les courbes expérimentales et théoriques schématisées d'absorption, de charge et de cristallinité d'une éprouvette de NR pur étirée à 0,1mm/s jusqu'à 170mm, puis compressée jusqu'à revenir à force nulle. Avant l'expérience, l'éprouvette est cyclée 3 fois jusqu'au même taux de déformation.

Au cours de l'étape de traction, on observe que la cristallisation apparaît seulement vers  $\lambda=4$ . Lorsque la cristallisation débute, on remarque un petit plateau lié à la relaxation des chaînes au voisinage des cristallites. S'en suit une augmentation rapide de la contrainte, due à l'auto renforcement apporté par les cristallites. Il est intéressant de noter qu'aucun artefact n'apparaît sur la courbe d'absorption. La morphologie du matériau n'influe donc pas du tout sur ses propriétés d'absorption.

Le retour du cycle est plus singulier. En effet on observe que la courbe d'absorption ne se superpose pas avec la courbe aller comme on pouvait s'y attendre. On observe sur celle-ci une petite bosse. Sur la courbe théorique d'absorption, on note la présence d'un plateau ; lequel indique que l'épaisseur traversée reste constante. A un  $\lambda$  donné, l'intensité transmise chute rapidement, ce qui traduit une variation d'épaisseur. On observe ensuite un second plateau, l'intensité reste constante jusqu'à ce qu'elle rejoigne la courbe aller. Cela montre qu'on a observé un phénomène de striction inverse, déjà observé par Trabelsi *et al.*[8] Au cours de l'étape de retour on a une séparation de phase comme indiqué Figure V-19 entre une phase cristalline avec un taux de déformation de  $\lambda_1$ , et une phase non cristalline avec un taux de déformation de  $\lambda_2$ . Durant toute la période de l'équilibre de phase, la force globale reste constante. On a un simple équilibre entre deux phases, avec disparition progressive de la phase cristalline au profit de l'autre. Le saut observé sur la courbe d'absorption est le passage du faisceau d'une phase à l'autre, comme cela est visible sur la Figure V-19.

## V. Etude de la cristallisation induite

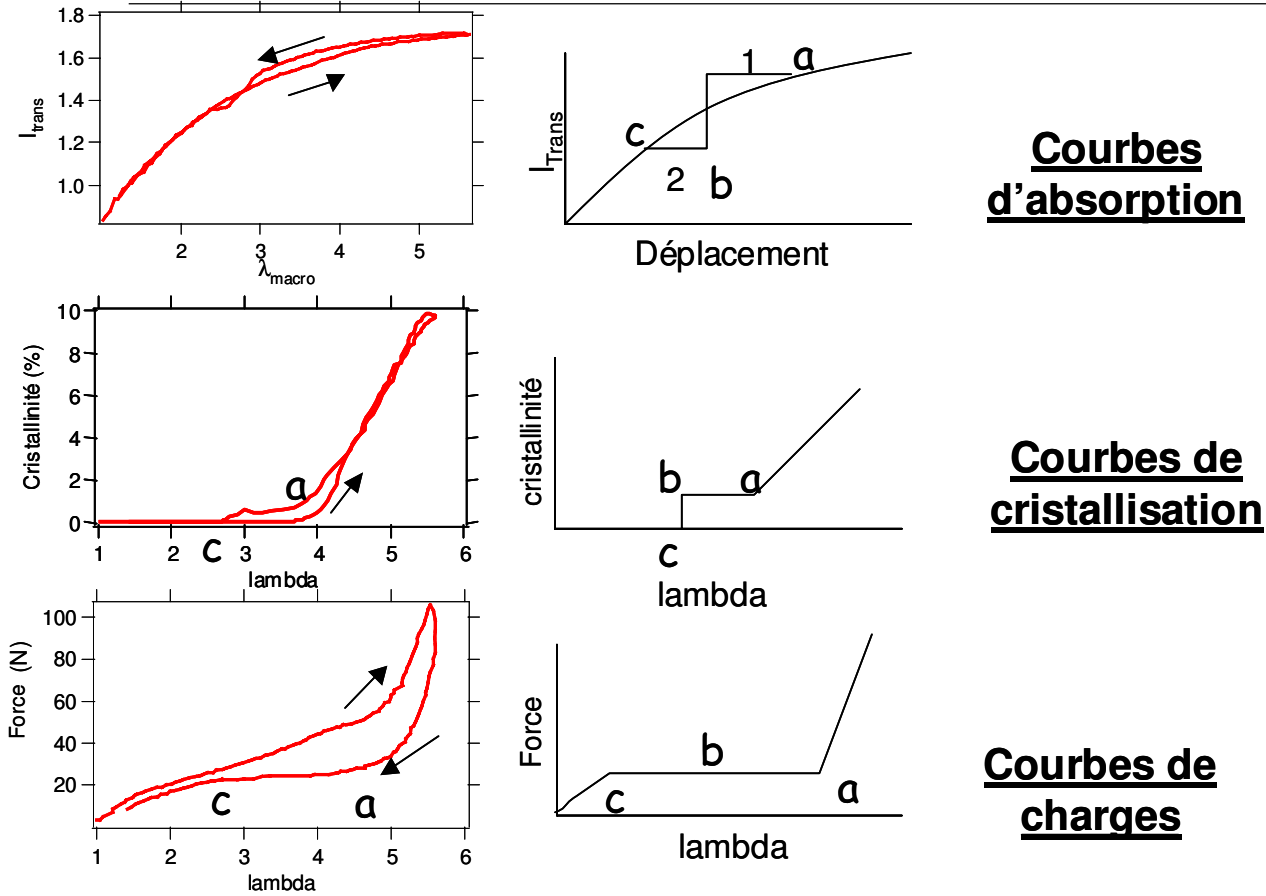


Figure V-18 : Comparaison des courbes théoriques d'absorption, de cristallisation et de charge, pour un cycle à 550% de déformation d'une éprouvette de NR pur précyclée.

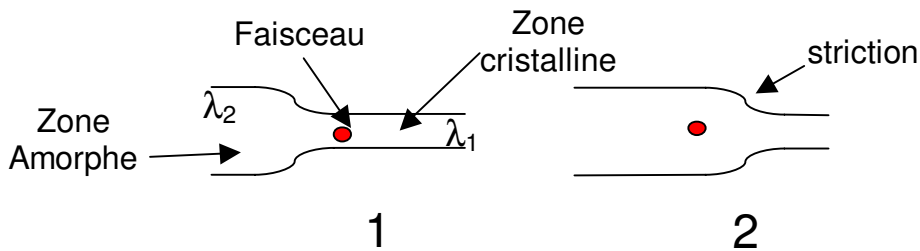


Figure V-19 : Schéma du phénomène de striction inverse au cours de la phase de retour d'un cycle de NR pur.

### 7.2. Cristallisation à la rupture

Il n'a pas été possible de mesurer la cristallisation jusqu'à la rupture des échantillons de caoutchouc naturel non renforcé. Le caoutchouc naturel pur est beaucoup moins dur que le caoutchouc naturel renforcé, en conséquence il se déforme beaucoup plus et a tendance à s'échapper des mors. Afin de résoudre ce problème nous avons développé et testé différentes géométries de mors et d'éprouvettes. Tous les prototypes testés sont présentés en annexe.

## 8. Effet du précyclage

Le précyclage modifie l'allure des courbes de traction des élastomères, induisant un adoucissement. A grande déformation les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel sont en partie liées à la cristallisation induite, c'est la raison pour laquelle nous avons étudié l'influence du précyclage sur la cristallisation induite.

### 8.1. Cas du NR pur

Dans un premier temps, on s'intéresse à l'effet du précyclage sur les courbes de cristallisation du NR pur. Le phénomène de striction inverse présenté Figure V-18, n'apparaît que dans des échantillons précyclés.

### 8.2. Cas du NR renforcé

Dans les échantillons renforcés le précyclage a un effet important. On s'intéresse donc à l'évolution de la courbe de cristallisation avec le précyclage. La Figure V-20 présente la courbe de cristallisation jusqu'à la rupture d'une éprouvette de NR chargé (18,25% de silice) non précyclée, ainsi que la courbe de cristallisation, jusqu'à  $\lambda=4$  d'une éprouvette de NR chargé précyclée 3 fois jusqu'à  $\lambda=4$ . On remarque que l'allure des courbes est relativement différente. En effet la courbe de cristallisation d'une éprouvette non précyclée a une allure quadratique, ce qui rend difficile la détermination du seuil de cristallisation. En revanche la courbe de cristallisation d'une éprouvette précyclée est plus linéaire. Un autre point intéressant, est la mesure de la déformation. En effet sous l'action d'un précyclage à grande déformation, l'éprouvette subit une certaine plastification, et présente donc une déformation rémanente. Il faut donc réfléchir à quelle longueur initiale de l'éprouvette utiliser pour calculer le taux de déformation : la longueur après précyclage ou celle avant précyclage. Cela modifie les valeurs du seuil de cristallisation mesurées, après précyclage une déformation rémanente de l'ordre de 15% est observée sur les éprouvettes de NR renforcé. La Figure V-20 montre les courbes de cristallisation d'une éprouvette précyclée en prenant comme référence la taille de l'éprouvette avant et après précyclage. On observe une grande variation du seuil de cristallisation. En effet en prenant comme référence la taille initiale de l'éprouvette on observe que sous l'effet d'un précyclage le seuil de cristallisation se déplace vers des taux de déformation plus élevés.

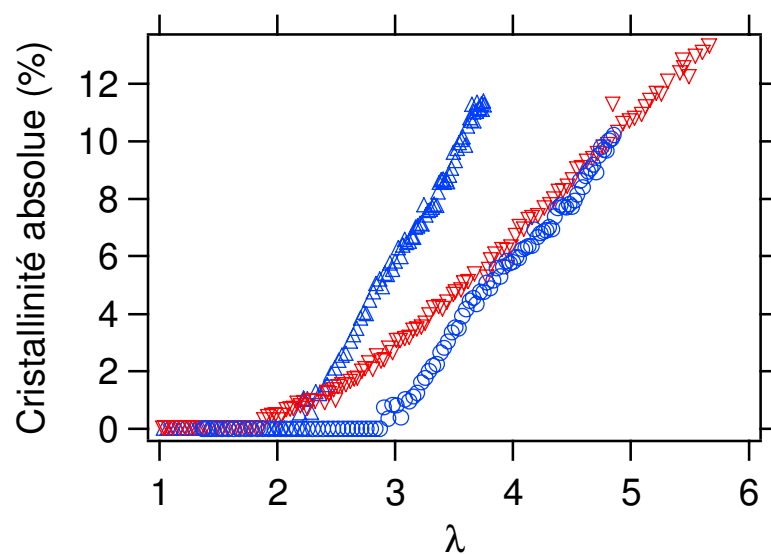


Figure V-20 : Comparaison des courbes de cristallisation d'une éprouvette de NR chargé non précyclé (▼), pré cyclé 3 fois à  $\lambda=4$  (Δ), pré cyclé 3 fois à  $\lambda=4$  en prenant comme origine de la déformation l'éprouvette avant précyclage(○).

Un autre point à noter est que la pente de la courbe de cristallisation est plus importante dans les échantillons précyclés. Le changement de pente traduit une homogénéisation de l'échantillon. En effet, la pente de la courbe de cristallisation dépend de la taille des chaînes de caoutchouc naturel. Ainsi la courbe de cristallisation peut s'exprimer comme le produit de convolution de la courbe de cristallisation d'une chaîne avec la distribution des déformations locales des chaînes, comme indiquée sur la Figure V-21. Plus la distribution sera large plus la pente sera faible. L'effet du précyclage sur la cristallisation à la rupture sera discuté plus tard.

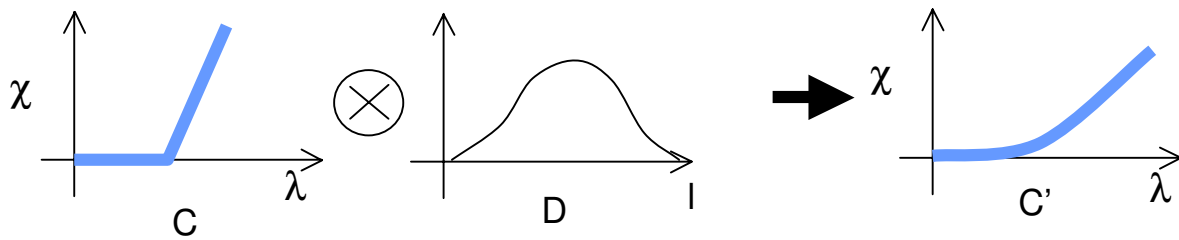


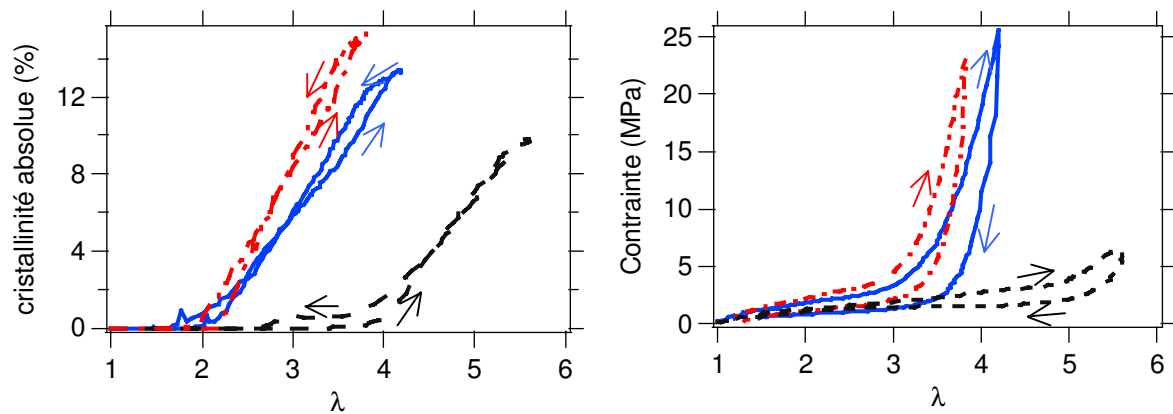
Figure V-21 : Schéma du produit de convolution de la courbe de cristallisation du NR pur (C) par la distribution des déformations locales (D).

Dans tout ce qui suit les taux de déformation des échantillons précyclés sont calculés en prenant comme référence la taille de l'éprouvette après précyclage.

## **9. Effet du type de charge sur la cristallisation induite**

### **9.1. Cristallisation et fusion au cours d'un cycle**

Afin d'étudier l'effet du type de charge on compare les échantillons de NR noir et de NR silice-*TESPT* qui ont la même fraction volumique de charge ( $\Phi=20\%$ ). Les éprouvettes de NR chargé sont cyclées 3 fois jusqu'à 170mm ( $\lambda \approx 4$ ) avant l'expérience. La Figure V-22 présente les courbes de cristallinité en fonction de la déformation, au cours d'un cycle, des échantillons de NR noir de carbone et de NR silice-*TESPT*, ainsi que l'échantillon de NR pur de la section précédente. On remarque que le seuil de cristallisation est abaissé en présence de charge. En effet, la cristallisation apparaît vers  $\lambda=2$  alors que dans le cas du NR pur le seuil de cristallisation se situait vers  $\lambda=4$ . Ce phénomène est connu et a été interprété comme dû à l'amplification des contraintes liée à la présence des charges[32]. Ce point sera rediscuté dans le chapitre 6. Il est intéressant de noter que l'ajout de charge a très peu d'influence sur la valeur l'hystérèse de cristallisation. Celle-ci est très faible, contrairement à ce qui est observé sur les courbes mécaniques pour lesquelles la présence de charge introduit une importante hystérèse. Un autre fait intéressant à noter est l'absence apparente du phénomène de striction inverse présent dans le caoutchouc naturel pur.



**Figure V-22 : Mesure de la cristallinité (à gauche) et de la contrainte nominale (à droite) au cours d'un cycle pour des éprouvettes pré cyclées de NR noir (bleu) , NR silice-TESPT (rouge), et NR pur (noir).**

On note une légère différence entre les courbes de cristallisation en présence de noir de carbone et de silice. Le seuil de cristallisation est le même, ce qui semble indiquer que la nature de l'interface entre la charge et la matrice n'a pas beaucoup d'influence sur l'apparition de la cristallisation. Toutefois, à  $\lambda$  fixé, le taux de cristallinité du noir de carbone semble légèrement inférieur à celui de la silice. Mais cette remarque n'est à considérer que sur l'échelle de  $\lambda$  testé, car dans cette série d'expériences nous n'allons pas jusqu'à la rupture. L'allure des courbes obtenues au cours d'un cycle de traction est différentes de celle obtenue par Toki[15]. En effet aucune augmentation de la cristallisation n'est observée au début de l'étape de retour du cycle. D'après Toki cette augmentation est liée à une cinétique de cristallisation plus lente que la vitesse de traction, ou à un changement de morphologie des cristallites. La vitesse de traction employée par Toki est de 50 mm/min soit une vitesse 10 fois plus grande que celle de nos essais. La faible vitesse de traction utilisée au cours de notre expérience peut permettre à la cristallisation d'atteindre l'équilibre thermodynamique à chaque instant de l'expérience. Par suite l'hystérèse est faible, le taux de cristallinité au retour est légèrement supérieur celui de à l'aller. Trabelsi *et al*[8], n'observent pas non plus d'augmentation de la cristallinité au cours de la phase de retour du cycle, et la vitesse de traction utilisée est de 3mm/min.

## 9.2. Effet de la température

Le comportement des polymères est sensible à la température : transition vitreuse, variation du module, de l'élasticité entropique. En conséquence il est intéressant d'étudier l'influence de la température sur la cristallisation induite.

Des mesures statiques[8] ont montré une augmentation du seuil de fusion des cristallites en fonction de la température. Nous allons donc voir l'effet de la température sur le seuil de cristallisation des échantillons. La Figure V-23 montre les courbes de cristallisation du NR noir et du NR silice-TESPT pour différentes températures. On observe tout d'abord que l'allure des courbes des éprouvettes non précyclées est différente de celle d'éprouvettes précyclées. On observe ensuite que les courbes de cristallisation du NR noir et du NR silice-TESPT sont très proches ; en conséquence il n'est pas possible d'imputer les différences de comportements observées sur les courbes de traction à la cristallisation induite.

La Figure V-24 présente les seuils de cristallisation des échantillons de NR chargé, avec du noir de carbone et de la silice pour différentes températures. On remarque qu'en présence de charges le seuil de cristallisation diminue. Cette diminution peut être attribuée soit à la

présence de charges qui joueraient un rôle de points de nucléation des cristallites, soit à un phénomène d'amplification des déformations. Ce point sera discuté plus loin. Comme observé précédemment par Trabelsi *et al*[8,33], le seuil de cristallisation a tendance à augmenter avec la température. Il augmente d'environ 1,5 sur une plage de 80°C. L'augmentation semble légèrement plus importante dans le cas du noir de carbone que dans le cas de la silice.

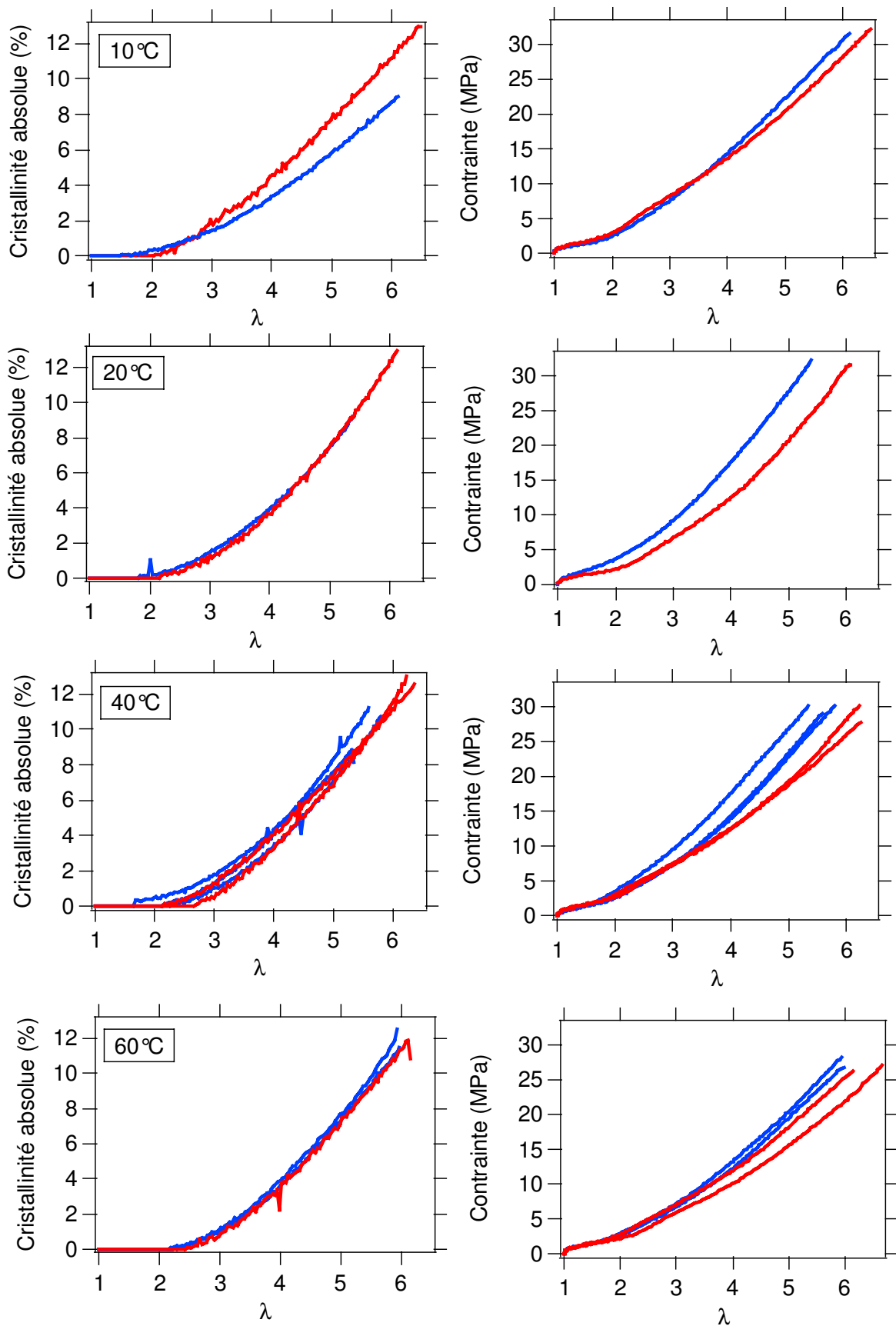


Figure V-23 : Courbes de cristallisation (à gauche) et de contrainte nominale (à droite) des échantillons de NR silice-TESPT (rouge) et NR noir (bleu) à différentes températures.



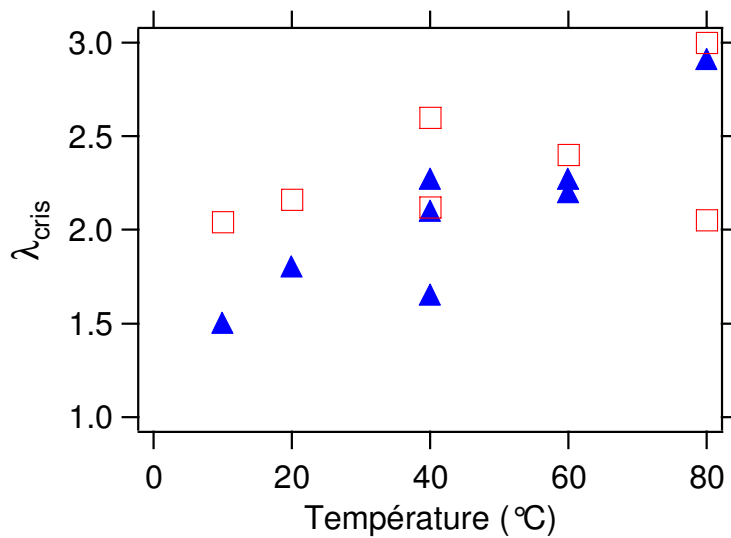


Figure V-24 : Evolution du seuil de cristallisation ( $\lambda_{\text{cris}}$ ) avec la température, pour le NR noir (▲), et le NR silice-TESPT(□).

La variation du seuil de cristallisation observée dans les échantillons chargés est beaucoup plus faible que celle observée par Trabelsi *et al*[8] dans le caoutchouc naturel pur où sur une plage de 60°C le seuil de cristallisation variait de 2 à 5, comme indiqué sur la Figure V-25. Cette différence observée est liée à la présence des charges. En effet, Trabelsi et al[8] ont observé que l'influence de la température sur le seuil de cristallisation diminuait avec le taux de réticulation. En conséquence, la présence de charge augmentant le nombre de point de réticulation la variation du seuil de cristallisation avec la température est moins importante. D'après la Figure V-22 le facteur d'amplification des déformations dans les matériaux chargé est proche de 2. En considérant que celui si varie peu avec la température, un seuil de cristallisation macroscopique situé vers  $\lambda=3$  correspond à une déformation microscopique proche de 6. On retrouve des valeurs proches de celles mesurée par Trabelsi *et al*.

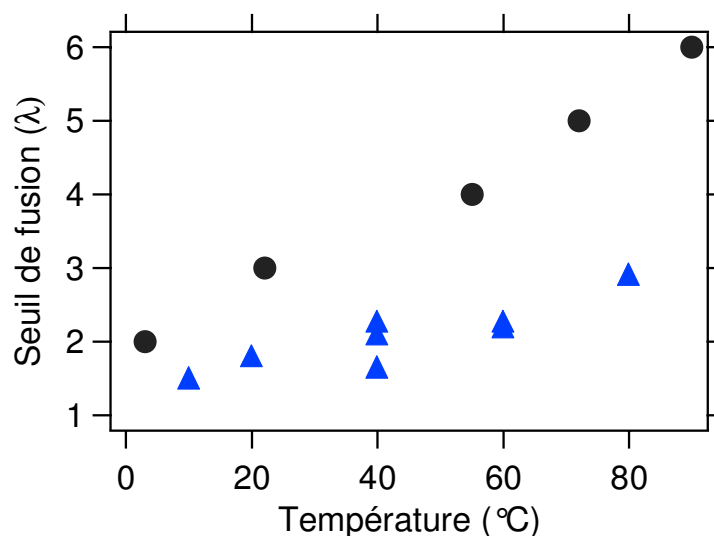


Figure V-25 : Comparaison des seuils de cristallisation du NR noir (▲), avec les seuils de fusion des cristallites obtenue par Trabelsi *et al* [8] dans du NR pur (●), en fonction de la température. Les mesures de Trabelsi *et al* ont été obtenues en mesurant la température de fusion des cristallites pour différents taux d'élongation d'un échantillon de caoutchouc naturel pur.

On observe également sur la Figure V-24 une assez grande dispersion des points. On peut attribuer cette dispersion à une forte inhomogénéité du réseau de polymère. En effet les éprouvettes n'ont pas été pré cyclées ; par suite, le réseau étant inhomogène, il commencera à cristalliser à différent taux de déformation. Les éprouvettes n'ont pas été précyclées, car on s'intéresse également à la cristallinité à la rupture, et qu'il est impossible de précycler l'éprouvette jusqu'à la rupture. Le point intéressant pour appuyer cette considération c'est une dispersion beaucoup plus faible des valeurs à la contrainte à la rupture. En effet proche de la rupture, le réseau est plus homogène : toutes les chaînes sont fortement étirées et les segments de chaînes plus courtes, peut être à l'origine des premières nucléations de cristallites, ont déjà rompu.

La Figure V-26 montre les taux de cristallisation à la rupture des échantillons de NR noir de carbone et de NR silice-TESPT pour différentes températures. On remarque qu'à haute température ( $T > 40^\circ\text{C}$ ), le taux de cristallinité à la rupture est très proche pour les deux échantillons. Il est également intéressant de noter que contrairement au seuil de cristallisation qui varie considérablement avec la température, le taux de cristallinité à la rupture reste relativement constant, au voisinage de 12,5%.

On observe également que le taux de cristallinité à la rupture du NR silice-TESPT est systématiquement très légèrement supérieur à celui du noir de carbone. La tendance observée sur l'évolution de la cristallinité au cours d'un cycle se confirme donc.

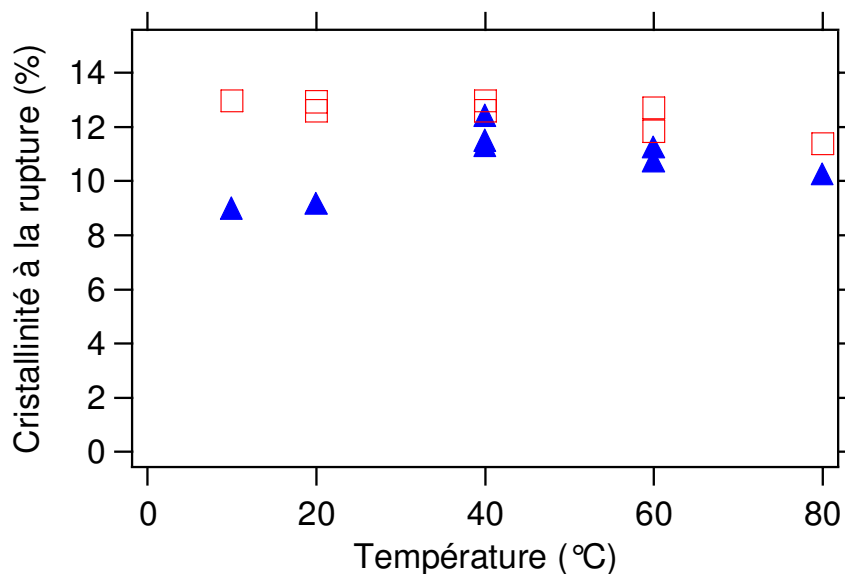


Figure V-26 : Evolution de la cristallisation à la rupture avec la température, pour le NR noir (▲), et le NR silice-TESPT(□).

La différence significative de seuil de cristallisation observé dans les éprouvettes de NR noir et celles de NR silice-TESPT tend à indiquer que la nature de la charge ou plus exactement la nature de l'interface charge-matrice joue un rôle dans l'apparition de la cristallisation.

En revanche la très faible différence entre les valeurs de cristallisation à la rupture permet de proposer que la valeur de celle-ci est plus liée à la fraction volumique de charge qu'au type d'interface. Ces différentes hypothèses seront examinées dans les paragraphes suivants.

## **10. Effet de la fraction volumique de charge sur la cristallisation induite.**

La fraction volumique de charge a une grande influence sur les propriétés mécaniques des élastomères. Il est donc intéressant d'étudier son influence sur la cristallisation induite. De plus, en faisant varier le taux de charge, il sera possible de tester l'influence de la fraction volumique sur la cristallisation à la rupture. La charge utilisée dans cette partie est la silice.

### **10.1. Cristallisation jusqu'à la rupture**

La Figure V-27 et la Figure V-28 montrent les courbes de cristallisation en fonction de  $\lambda$  et de la force pour différentes fractions volumiques de charge. On remarque que les courbes de cristallinité absolue en fonction de  $\lambda$  sont très proches pour les échantillons ayant une fraction volumique de charge supérieure à 2,2%. La courbe de l'éprouvette à 2,2% de charge présente un aspect moins linéaire que les autres ; elle ressemble d'avantage au début de la courbe du caoutchouc naturel sans charge.

On distingue clairement deux types de comportement quand on regarde l'évolution de la cristallinité en fonction de la force. Les échantillons avec une fraction volumique de charge supérieur à 7% présentent une évolution linéaire, alors que les éprouvettes avec des fractions volumiques de charge de 2,2 à 7% montrent une évolution de la force hautement non linéaire, avec une très rapide augmentation dès l'apparition de la cristallisation.

Ces observations mettent en valeur le rôle du seuil de percolation sur la cristallisation induite dans les matériaux. En effet le seuil de percolation de la silice se situe vers 9% environ, soit à la limite entre les différents comportements observés.

Pour les fractions volumiques de charge élevées, on observe une relation quasi linéaire entre la cristallinité et le taux de charge.

En revanche pour de faibles fractions volumiques de charge, on a une augmentation rapide de la cristallinité en fonction de la force ; on retrouve ainsi une allure proche de celle du matériau pur. Le renfort assuré par la présence des charges n'influe donc que peu sur la cristallisation induite.

La Figure V-28 présente les contraintes seuils de cristallisation pour les différentes fractions volumiques de charge. On remarque que pour des faibles taux de charge (en dessous du seuil de percolation) la contrainte seuil de cristallisation est relativement constante autour de 1,8 MPa. En revanche pour des fractions volumiques de charge élevées (supérieures ou égales à 13,6%), la contrainte seuil augmente avec la quantité de charge.

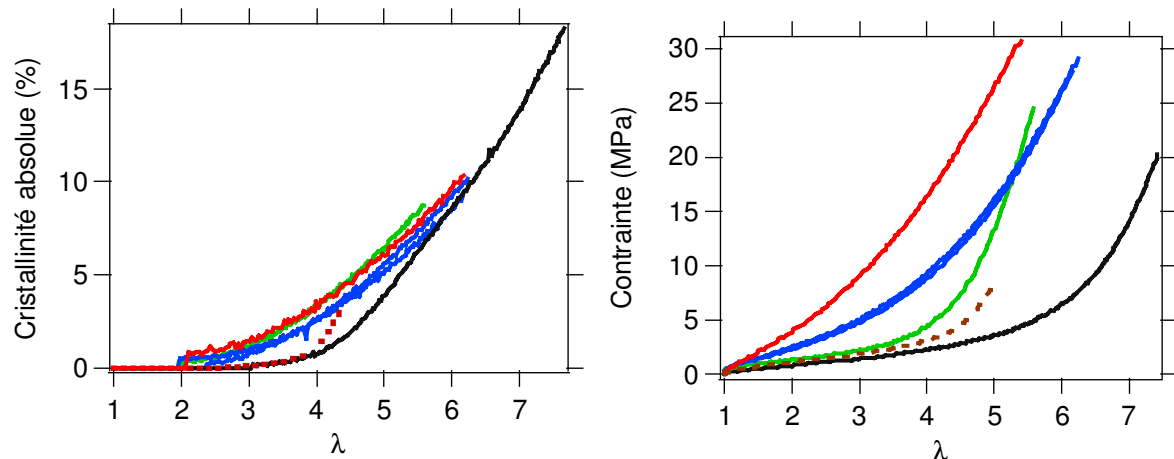


Figure V-27 : Mesure de la cristallinité absolue (à gauche) et de la contrainte nominale (à droite) en fonction de  $\lambda$  pour différentes fractions volumiques de silice (rouge) 18,25%, (bleu) 13,6%, (vert) 7%, (noir) 2,2%, et (pointillé) 0% (vitesse de traction 5mm/min, T=20°C).

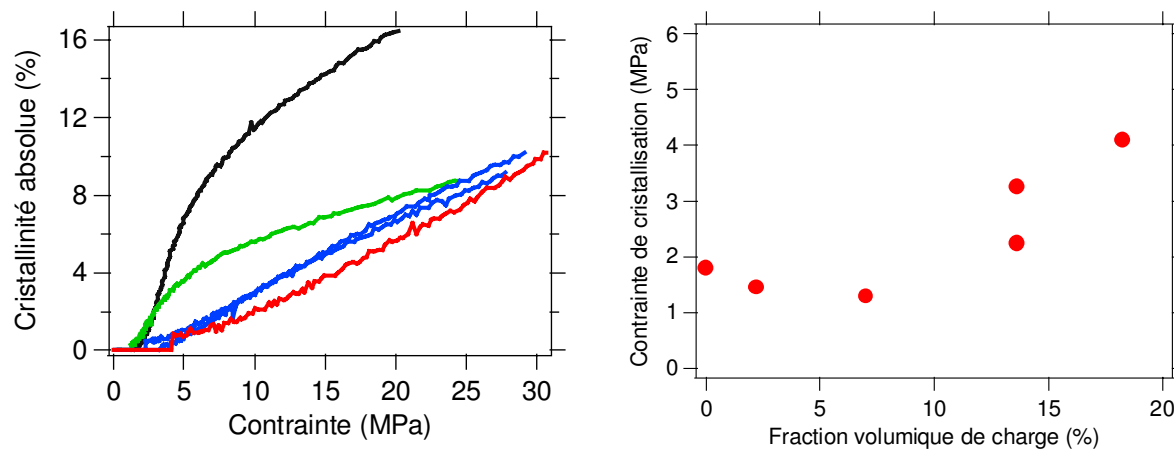


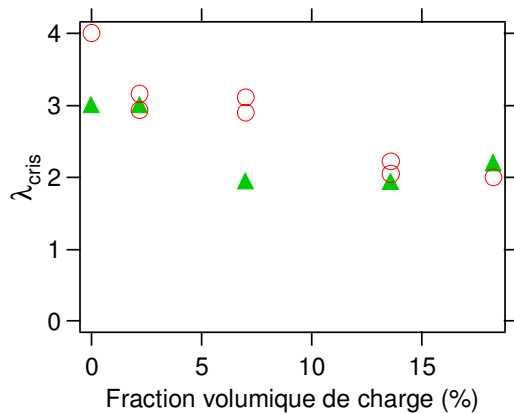
Figure V-28 : Evolution de la cristallisation en fonction de la contrainte (à gauche) et evolution des contraintes seuils de cristallisation (à droite) pour différentes fractions volumiques de silice (rouge) 18,25%, (bleu) 13,6%, (vert) 7%, (noir) 2,2%, et (pointillé) 0% (vitesse de traction 5mm/min, T=20°C). Mêmes données que sur la Figure V-27

### 10.2. Effet du précyclage

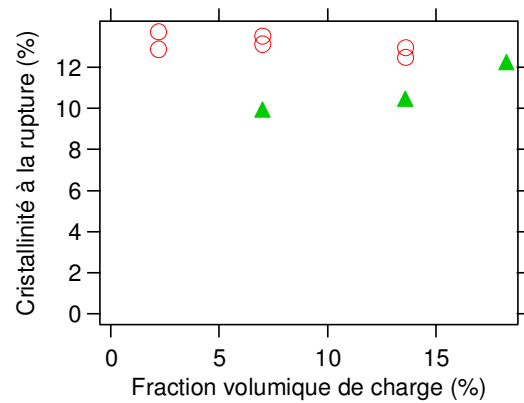
On remarque sur la Figure V-29 que pour les faibles fractions volumiques de charge, le seuil de cristallisation est influencé par le précyclage, avec un décalage du  $\lambda$  de cristallisation de 1 environ, alors que pour des fractions volumiques de charge plus importants, le seuil de cristallisation ne change pas malgré le précyclage. Pour les faibles fractions volumiques de charge, en dessous du seuil de percolation, on peut considérer l'échantillon comme une matrice pure dans laquelle on aurait des impuretés, comme cela est déjà visible sur les courbes de traction, le comportement est relativement proche de celui de la matrice pur. En conséquence on peut expliquer l'écart entre les seuils de cristallisation par les inhomogénéités de réseau. En effet le réseau formé par les chaînes de caoutchouc n'est pas parfait et certaines chaînes sont plus courtes et engendreront des concentrations de contrainte locale ce qui favorisera la nucléation de cristallites à faible déformation. Une fois l'éprouvette cyclée à

grande déformation, ces « petits » segments de chaîne ont été rompus et le réseau homogénéisé. En conséquence, la cristallisation apparaîtra plus tard.

Pour les matériaux plus fortement chargés, le précyclage aura aussi pour effet de rompre les petites chaînes comme proposé par Bueche comme interprétation de l'effet Mullins. Cependant le réseau de percolation sera toujours présent, et on peut supposer que la distance moyenne entre particules n'aura pas évolué au cours du précyclage, en conséquence



**Figure V-29 :** Evolution du seuil de cristallisation ( $\lambda_{cris}$ ) pour des éprouvettes de caoutchouc naturel renforcé avec différentes fractions volumiques de charge, pré cyclées -3 cycles à 400% - (○), et non pré cyclées (▲). T=20°C



**Figure V-30 :** Evolution du taux de cristallinité à la rupture pour des éprouvettes de caoutchouc naturel renforcé avec différentes fractions volumiques de charge, pré cyclées -3 cycles à 400% - (○), et non pré cyclées (▲). T=20°C

En revanche, il est intéressant de noter que le taux de cristallinité à la rupture semble indépendant de la quantité de charge lorsque l'éprouvette a été pré cyclée. De plus on remarque qu'il est toujours supérieur à la cristallisation à la rupture d'une éprouvette non cyclée.

### 10.3. Effet de la température

La température modifie le comportement mécanique des matériaux. Dans la mesure où la cristallisation induite joue également un rôle primordial dans les propriétés mécaniques. Il est intéressant de comprendre son évolution avec la température. Trabelsi *et al.*[8] ont montré en statique que la température décalait le seuil de cristallisation.

Les éprouvettes de NR chargées avec différentes fractions volumiques de silice ont donc été étirées jusqu'à la rupture. La Figure V-31 présente en parallèle les courbes de cristallisation et les courbes de traction jusqu'à la rupture à 80°C. Les mêmes données à 20°C sont présentées Figure V-27. La position relative des courbes de cristallisation et de traction sont les même quelle que soit la température.

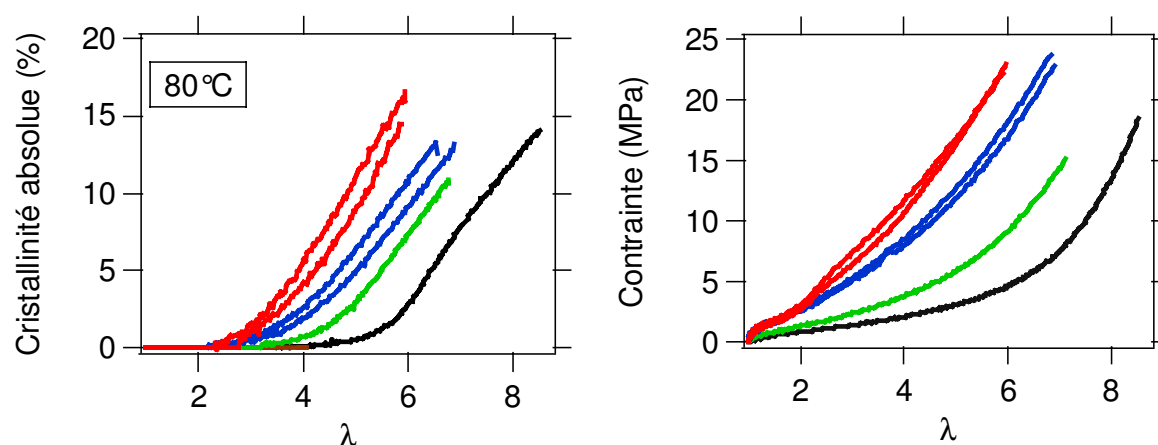


Figure V-31 : Courbes de cristallisation (à gauche) et courbes de traction (à droite) d'éprouvettes de NR chargées avec différentes fractions volumiques de silice, et étirées jusqu'à la rupture à 80°C. 2,2 % (noir), 7% (vert), 13,6% (bleu), 18,25% (rouge).

La Figure V-32 présente l'évolution du seuil de cristallisation avec la température. La tendance générale est une faible augmentation de celui-ci avec la température. Cette variation est surtout visible pour les faibles fractions volumiques de charge. En revanche le taux de cristallinité à la rupture semble être plus affecté par la température. En effet on observe sur la Figure V-33 une diminution du taux de cristallisation avec la température. Encore une fois cette diminution est plus prononcée pour les matériaux avec un faible taux de charge. Ceci va dans le même sens que la diminution de la contrainte à la rupture avec la température.

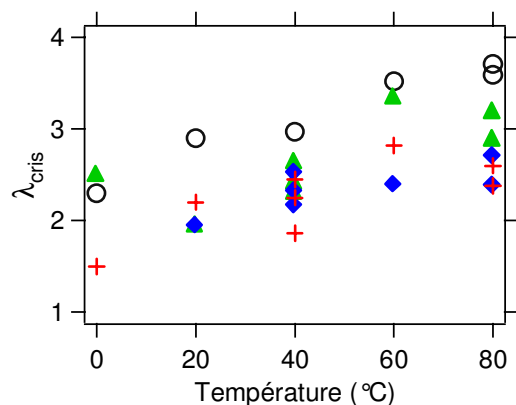


Figure V-32 : Evolution du seuil de cristallisation ( $\lambda_{\text{cris}}$ ) avec la température, pour (+) 18,25%, (◆) 13,6%, (▲) 7%, (○) 2,2%.

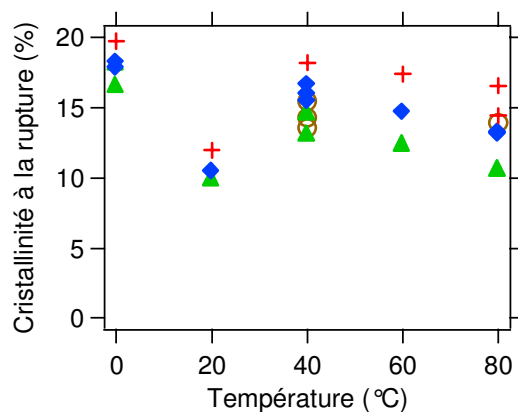


Figure V-33 : Evolution de la cristallinité à la rupture avec la température, pour (+) 18,25%, (◆) 13,6%, (▲) 7%, (○) 2,2%.

## 11. Effet de l'agent d'interface sur la cristallisation induite.

L'interface charge-matrice est un paramètre important impliqué dans les propriétés de renforcement des élastomères. Nous allons donc faire varier la nature de l'interface afin d'identifier son rôle exact dans l'apparition de la cristallisation dans le caoutchouc naturel et de répondre à la question de savoir si les charges jouent le rôle de point de nucléation de la cristallisation.

Pour modifier l'interface charge matrice est de rompre le couplage covalent qui existe entre la silice et la matrice. Pour ce faire un agent de recouvrement, l'octéo, est substitué à l'agent de couplage. La Figure V-34 présente les courbes de cristallisation induite du NR silice-*TESPT*, qui possède un agent de couplage : le *TESPT*, et du NR silice-octéo qui contient de la silice (18,25%), mais pas d'agent de couplage. On remarque que pour les basses températures, la courbe de cristallisation du NR silice-octéo est toujours sous la courbe de l'échantillon contenant un agent de couplage ; ce comportement qualitativement est en accord avec les courbes mécaniques, ce qui montre la nécessité d'ajouter un agent de couplage pour obtenir du renfort. La présence d'agent de couplage semble donc favoriser la cinétique de cristallisation. En revanche elle ne semble pas avoir d'influence sur le seuil de cristallisation comme indiqué sur la Figure V-35. Ces observations tendent à renforcer l'idée que la cristallisation apparaît loin des interfaces charge-matrice.

Une autre remarque intéressante est que le taux de cristallisation à la rupture, est légèrement plus élevé dans le NR silice-octéo. On peut attribuer cette différence à une plus grande mobilité des chaînes dans le cas de l'octéo où il n'y a pas de liaisons covalentes entre les charges et la matrice. Cela permet à un plus grand nombre de chaîne de se réarranger et de cristalliser.

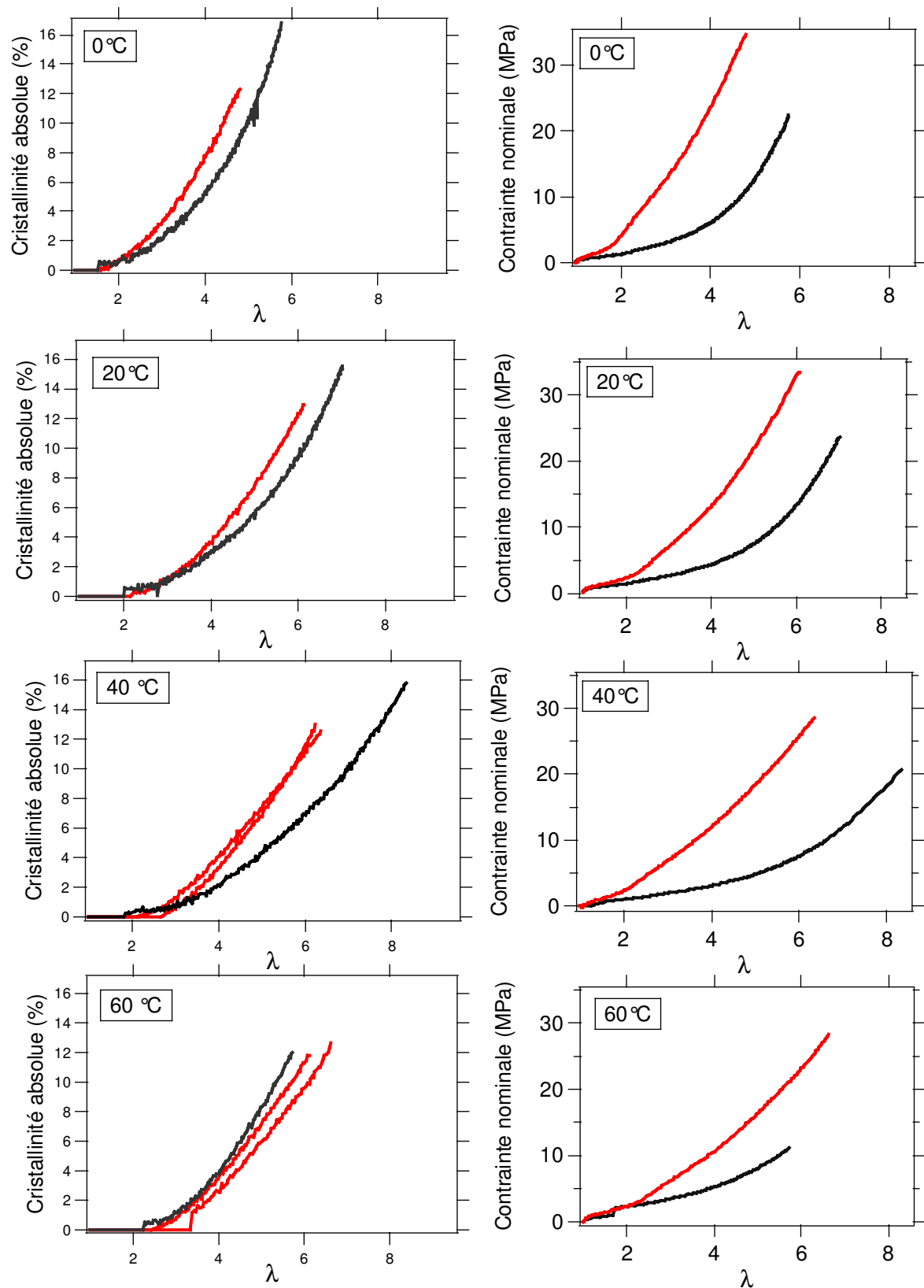


Figure V-34 : Courbes de cristallisation (à gauche) et de traction (à droite) du NR silice-TESPT (rouge) et du NR silice-octéo (noir) à différentes températures. Sur certains graphiques, deux courbes sont tracées pour donner une idée de la reproductibilité.



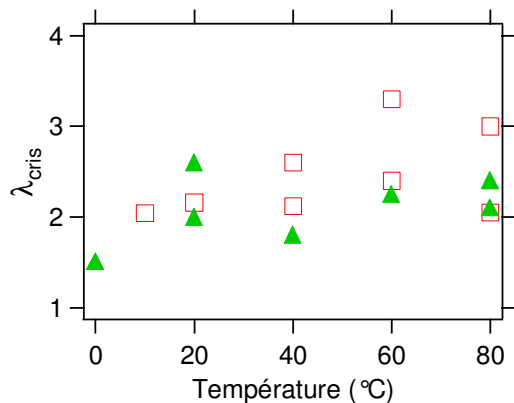


Figure V-35 : Evolution du seuil de cristallisation ( $\lambda_{cris}$ ) avec la température pour le NR silice-tespt (□) et le NR silice-Octéo (▲).

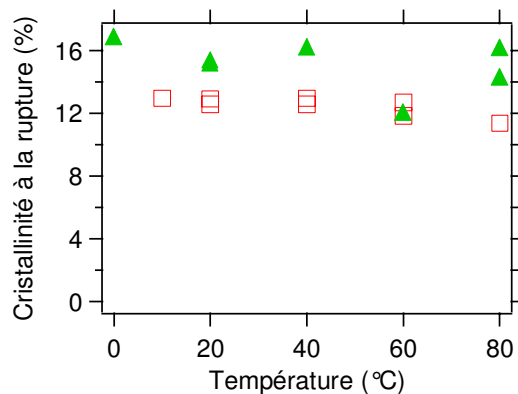


Figure V-36 : Evolution de la cristallinité à la rupture avec la température pour le NR silice-tespt (□) et le NR silice-Octéo (▲)

## 12. Orientation des cristallites

### 12.1. Définition du paramètre d'orientation

Le cliché de diffraction permet également d'avoir des informations sur l'orientation des cristallites. Cette information est intéressante car elle renseigne sur l'anisotropie du matériau. Afin de pouvoir quantifier l'orientation des cristallites, on définit un paramètre d'ordre  $S$ .  $S$  est défini par analogie avec les cristaux liquides. La distribution d'orientation des cristallites est donnée par l'étalement angulaire du pic de diffraction. On choisit donc comme fonction de distribution des angles d'orientation une fonction de type Pearson VII,  $P(\theta)$  de sorte que :

$$1 = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P(\theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{eq. V-16})$$

Ainsi le paramètre d'ordre  $S$  s'exprime

$$S = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} P(\theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{eq. V-17})$$

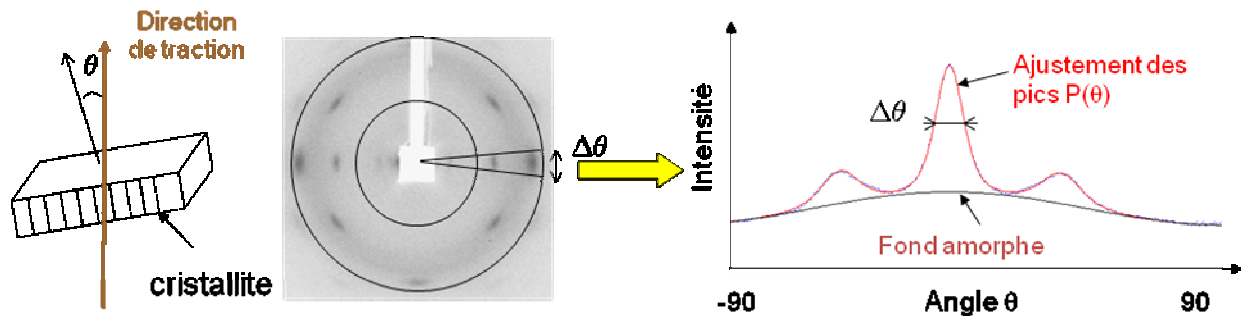


Figure V-37 : Schéma orientation d'une cristallite.

### 12.2. Effet de la nature de la charge

Dans un premier temps on s'intéresse à l'influence de la nature de la charge. En effet les interactions charge-matrice étant différentes cela peut peut-être influencer l'orientation des cristallites. La Figure V-38 présente l'évolution du paramètre d'ordre en fonction de la déformation pour les formulations de NR noir et NR silice-TESPT. Le programme d'ajustement ne permet pas d'accéder aux valeurs de largeur de pic au seuil de cristallisation, les mesures commencent donc toutes au dessus du seuil.

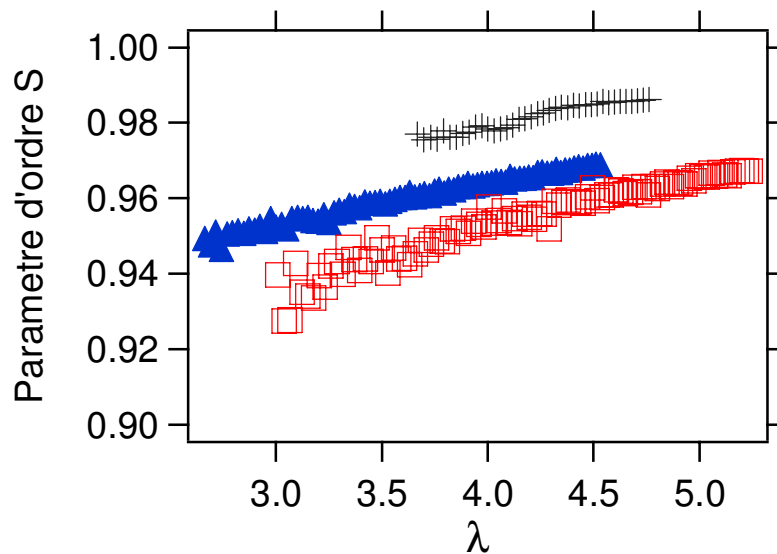


Figure V-38 : Comparaison du paramètre d'ordre d'un échantillon de NR noir(▲), de NR silice-TESPT (□), et de NR pur (+) (T=20°C)

On note que le paramètre d'ordre des éprouvettes de NR noir est toujours légèrement supérieur à celui du NR silice-TESPT. Cette différence peut être liée à la nature de l'interface charge-matrice. Les liaisons de Van der Waals qui existent entre le noir de carbone et la matrice peuvent être rompues et reconstituées ce qui permet un réarrangement des chaînes et autorise un meilleur alignement des cristallites.

La Figure V-39 présente l'évolution du paramètre d'ordre du NR noir et du NR silice-TESPT à différentes températures. Le paramètre d'ordre varie entre 0,9 et 0,98 sur toute la gamme de température testée. Cela signifie que les cristallites sont toutes très orientées dans la direction de traction, et ce, dès leur apparition, comme Gaylor l'avait déjà observé[35]. Cela corrobore

l'hypothèse avancée plus tôt, que la cristallisation apparaît dans les zones très fortement étirées.

On remarque également que le paramètre d'ordre ne semble pas dépendre de la température, mais seulement du taux de déformation de l'éprouvette.

Enfin on constate que le paramètre d'ordre tend à diminuer aux basses températures.

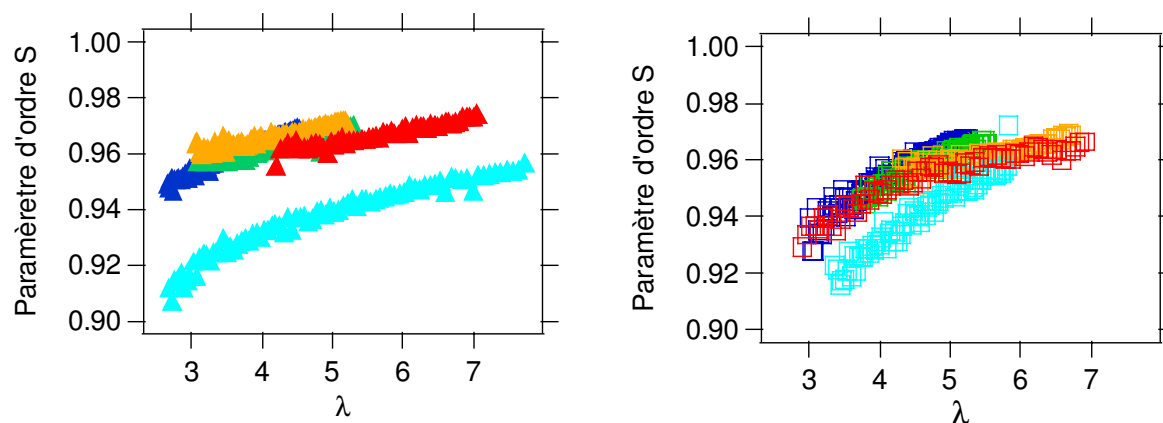


Figure V-39 : Evolution du paramètre d'ordre pour le NR noir ( $\blacktriangle$ ) et le NR silice-TESPT( $\square$ ), à 0°C (bleu clair), 20°C (bleu), 40°C (vert), et 60°C (orange), 80°C (rouge).

### 12.3. Effet de la quantité de charge

On s'intéresse maintenant à l'effet de la quantité de charge sur l'orientation des cristallites. La Figure V-40 montre l'évolution de l'orientation des cristallites en fonction de la fraction volumique de charges. Encore une fois, quelque soit la fraction volumique de charge, on observe une très grande orientation des cristallites. De manière surprenante la fraction volumique de charge n'a pas d'influence sur l'orientation des cristallites.

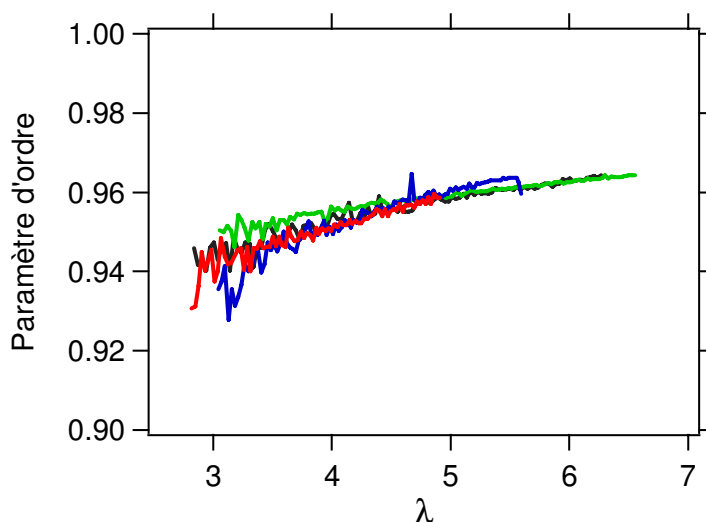


Figure V-40 : Evolution du paramètre d'ordre à 40°C en fonction de  $\lambda$  pour du NR chargé avec différentes fraction volumique de silice : 2,2% (noir), 7% (vert), 13,6% (bleu), 18,25% (rouge).

### 12.4. Effet de l'agent d'interface

On s'intéresse également à l'effet de l'agent d'interface sur l'orientation des cristallites. La Figure V-41 comparé l'évolution du paramètre d'ordre des cristallites pour un échantillon de NR silice avec un agent de couplage et un autre avec un agent de recouvrement. En présence d'un agent de recouvrement, le paramètre d'ordre est toujours élevé (de l'ordre de 0,90). En revanche il est surprenant de constater que sa valeur, à un  $\lambda$  donné, est inférieure à la valeur du paramètre d'ordre en présence d'un agent de couplage. En effet la présence d'un agent de recouvrement devrait favoriser le glissement des chaînes au voisinage des charges (plastification locale de l'interface), et permettre donc un meilleur alignement des cristallites comme cela est observé avec le noir de carbone (voir Figure V-38). C'est l'effet inverse qui est observé ici.

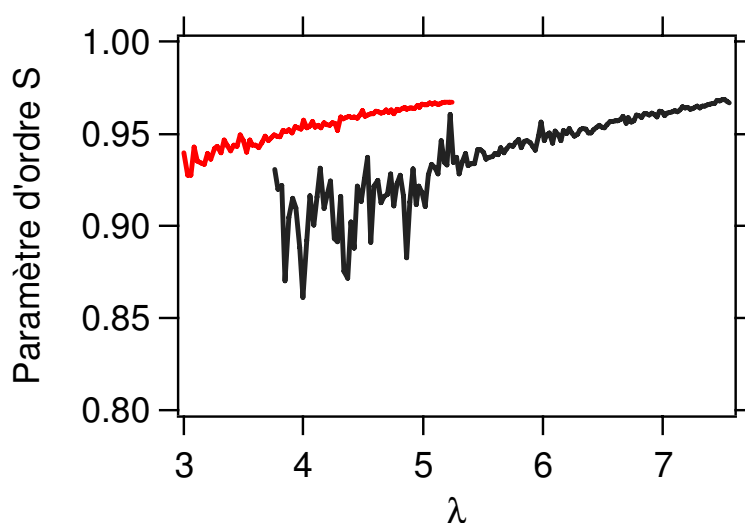


Figure V-41 : Evolution du paramètre d'ordre des cristallites pour des échantillons de NR silice-TESPT (rouge) et NR silice-octéo (noir)

## 13. Organisation cristalline

Andrews[7] et Shimizu[4] ont observé différentes organisations de la phase cristalline dépendant du taux de déformation de film de caoutchouc naturel. Or bien que le seuil de cristallisation se situe vers 100% de déformation, aucune modification de l'organisation cristalline n'a été observée dans nos échantillons. Pour comprendre ces différences de comportement, il faut regarder le caoutchouc naturel. On observe sur les courbes de cristallisation que celui-ci cristallise pour un  $\lambda=3$ , ce qui correspond déjà sur le schéma des différentes organisations cristallines proposées par Shimizu à une organisation de type fibrillaire comme celle observée dans nos échantillons comme cela est visible sur la figure VII-34.

Les échantillons chargés cristallisent à  $\lambda=2$ , on s'attendrait donc à observer une organisation de type *shish kebab*, or on observe également une organisation fibrillaire. En effet bien que le  $\lambda$  macroscopique soit égal à 2, le taux de déformation local est bien plus important et avoisine 3 ou 4. La cristallisation est contrôlée par ce taux de déformation locale en conséquence l'organisation observée est plutôt de type fibrillaire.

## **14. Conclusion**

La cristallisation induite observée dans le caoutchouc naturel joue un rôle important dans les propriétés mécaniques. Les mesures de diffraction des rayons X ont permis de mettre en évidence le rôle de la nature et de la quantité de charge, ainsi que l'influence de la nature de l'interface charge-matrice sur la cristallisation induite.

Le seuil de cristallisation diminue, de  $\lambda=4$  à  $\lambda=2$ , en présence de charges, ce qui est cohérent avec l'amplification locale des déformations attendues. En revanche la nature de l'interface n'influe pas sur le seuil d'apparition de la cristallisation. Les courbes de cristallisation de NR noir et celles du NR silice-TESPT sont très proches, et ne permettent pas d'expliquer les différences de comportement mécanique observées.

L'agent d'interface n'a pas non plus d'influence sur les courbes de cristallisation, alors qu'il modifie grandement les propriétés mécaniques. Ces observations ont permis de mettre en évidence le fait que la cristallinité n'est pas seule responsable des propriétés mécaniques extraordinaires des caoutchoucs.

La cristallisation à la rupture a également été mesurée : le taux de cristallinité à rupture varie entre 10 et 20%. Le taux de cristallisation à la rupture ne varie pas avec la température pour des fractions volumique de charge supérieures à 7%, et diminue pour des faibles fractions volumiques de charge, quand la température augmente. Cette observation tend à indiquer **qu'il existe un taux maximum de cristallisation qui, lorsqu'il est atteint, engendre la rupture de l'éprouvette**. La nature de l'interface influe sur la cristallisation à la rupture. En effet plus l'interface sera rigide moins les chaînes seront mobiles et pourront donc cristalliser.

Dès le seuil de cristallisation (aussi près qu'on peut le mesurer) les cristallites sont fortement orientées (paramètre d'ordre d'orientation) y compris dans les échantillons les plus chargés. . Cela signifie que **les cristallites apparaissent dans les zones orientées le long de la contrainte extérieure**. On ne voit pas d'effet 3D de la contrainte locale. Ceci tend à dire que ce n'est pas aux interfaces que la cristallisation apparaît. **Il n'y a donc pas d'effet nucléant des charges**. Cet argument étant renforcé par les observations faites sur des échantillons n'ayant pas de couplage covalent entre la silice et la matrice.

Références bibliographiques

1. S.KAWAHARA, T.KAKUBO, N.NISHIYAMA, Y.TANAKA, Y.ISONO, and J.T.SAKDAIPANICH Crystallization behavior and strength of natural rubber: Skim rubber, Deproteinized natural rubber, and pale Crepe, *journal of applied polymer science*, 2000, vol 78, p.1510 - 1516
2. A.N.GENT Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates, *Trans.Faraday Society*, 1954, vol 50, p.521 - 533
3. D.LUCH and G.S.Y.YEH Morphology of strain-induced crystallization of natural rubber. I. Electron microscopy on uncrosslinked thin film, *journal of applied physics*, 1972, vol 43, p.4326 - 4338
4. TOSHIKI SHIMIZU, MASATOSHI TOSAKA, MASAKI TSUJI, and SHINZO KOHJIYA TEM observation of natural rubber thin films cristallized under molecular orientation, *Rubber chemistry and technology*, 2000, vol 73, p.926 - 936
5. TSUNENORI KAMEDA and TETSUO ASAKURA Structure and dynamics in the amorphous region of natural rubber observed under uniaxial deformation moniutored with solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR, *Polymer*, 2003, vol 44, p.7539 - 7544
6. WEIXIN LIN, MINGHUA BIAN, GUAN YANG, and GUN CHEN Strain induced crystallization of Natural rubber as studied by high-resolution solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, *Polymer*, 2004, vol 45, p.4939 - 4943
7. E.H.ANDREWS, P.J.OWEN, and A.SINGH Microkineticsof lamellar crystallization in a long chain polymer, *Rubber chemistry and technology*, 1972, vol 45, p.1315 - 1333
8. S.TRABELSI, P-A.ALBOUY, and J.RAULT Crystallization and melting processes in vulcanized Stretched natural rubber, *Macromolecules*, 2003, vol 36, p.7624 - 7639
9. J.RAULT, J.MARCHAL, P.JUDEINSTEIN, and P-A.ALBOUY Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubbers:  $^2\text{H}$  NMR study, *Macromolecules*, 2006, vol 39, p.8356 - 8368
10. PLOENPIT BOOCHATHUM and SHARNPOJ CHIEWNAWIN Vulcanization of cis- and trans-polyisoprene and their blends: crystallization characteristics and properties, *European Polymer Journal*, 2001, vol 37, p.429 - 434
11. C.H.JONES A Fourier transform Raman study of the cold crystallization of natural rubber and deprotonized natural rubber, *spectrochimica acta*, 1991, vol 47A, p.1313 - 1319
12. J.M.CHENAL, C.GAUTHIER, L.CHAZEAU, L.GUY, and Y.BOMAL Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber, *Polymer*, 2007, vol 48, p.6893 - 6901
13. MASATOSHI TOSAKA, SYOZO MURAKAMI, SIRILUX POOMPRADUB, SHINZO KOHJIYA, YUKO IKEDA, SHUGEYUKI TOJI, IGORS SICS, and BENJAMIN HSIAO Orientation and crystallization of Natural Rubber Network as

- revealed by WAXD Using Synchrotron Radiation, *Macromolecules*, 2004, vol 37, p.3299 - 3309
14. S.TRABELSI, P-A.ALBOUY, and J.RAULT Stress-Induced crystallization around a crack tip in natural rubber, *Macromolecules*, 2002, vol 35, p.10054 - 10061
  15. SHIGEYUKI TOKI, T.FUJIMAKI, and M.OKUYAMA Strain-induced crystallization of Natural Rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique, *Polymer*, 2000, vol 41, p.5423 - 5429
  16. Y.MIYAMOTO, H.YAMAO, and K.SEKIMOTO Crystallization and melting of polyisoprene rubber under uniaxial deformation, *Macromolecules*, 2003, vol 36, p.6462 - 6471
  17. C.W.BUNN Molecular Structure and Rubber-Like Elasticity. I. The Crystal Structures of  $\beta$  Gutta-Percha, Rubber and Polychloroprene, *Proc.R.Soc London*, 1942, vol A180, p.40 - 66
  18. G.L.CLARK, E. W. a. W. H. S. X-ray diffraction patterns of sol, gel and total rubber when stretched, and when crystallized by freezing and from solutions, *J Research National Bureau Stand*, 1937, vol 19, p.479 - 491
  19. D.VALLADARES, B.YALCIN, and M.CAKMAK Long time evolution of structural hierarchy in uniaxially stretched and retracted cross-linked natural rubber., *Macromolecules*, 2005, vol 38, p.9229 - 9242
  20. J.M.CHENAL, L.CHAZEAU, L.GUY, Y.BOMAL, and C.GAUTHIER Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain-induced crystallization., *Polymer*, 2007, vol 48, p.1042 - 1046
  21. J.LEISEN, H.K.BECKHAM, and M.A.SHARAF Evolution of crystallinity, chain mobility, and crystallite size during polymer crystallization, *Macromolecules*, 2004, vol 37, p.8028 - 8034
  22. PAUL J.FLORY Thermodynamics of crystallization in high polymers. I Crystallization induced by stretching, *Journal of chemical physics*, 1947, vol 15, p.397 - 408
  23. SHIGEYUKI TOKI, IGORS SICS, SHAOFENG RAN, LIZHI LIU, B.H.HSIAO, SYOZO MURAKAMI, MASATOSHI TOSAKA, SHINZO KOHJIYA, SIRILUX POOMPRADUB, YUKO IKEDA, and ANDY H.TSOU Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial deformation by in-situ synchrotron X-ray study, *Rubber chemistry and technology*, 2004, vol 77, p.317 - 335
  24. SHIGEYUKI TOKI and B.S.HSIAO Nature of Strain induced structures in natural and synthetic rubbers under stretching, *Macromolecules*, 2003, vol 36, p.5915 - 5917
  25. SHIGEYUKI TOKI, IGORS SICS, SHAOFENG RAN, LIZHI LIU, B.S.HSIAO, SYOZO MURAKAMI, KAZUNOBU SENOO, and SHINZO KOHJIYA New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-Ray diffraction, *Macromolecules*, 2002, vol 35, p.3578 - 3584

26. D.J.LEE and J.A.DONOVAN Microstructural changes in the crack tip region of carbon-black-filled natural rubber, *Rubber chemistry and technology*, 1987, vol 60, p.910 - 923
27. R.G.STACER, E.D.Von Meerwall, and F.N.Kelley. *Time-dependent tearing of carbon black filled and strain crystallizing vulcanizates*. Thèse : 1985
28. PING XU and J.E.MARK Strain-Induced Crystallization in elongated Polyisobutylene elastomers, *Polymer Gels and Networks*, 1955, vol 3, p.255 - 266
29. N.JOUAULT, P.VALLAT, F.DELMAS, S.SAID, J.JESTIN, and F.BOUÉ Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites : Long-range effects in rheology, *Macromolecules*, 2009, vol 42, p.2031 - 2040
30. J.BERRIOT, H.MONTES, F.LEQUEUX, D.R.LONG, and P.SOTTA Gradient of glass transition temperature in filled elastomers, *europysics letters*, 2003, vol 64, p.50 - 56
31. P-A.ALBOUY, J.MARCHAL, and J.RAULT Strain induced Crystallization and Reinforcememnt in Cis-Polyisoprene Elastomers., *not published*, 2006,
32. F.BUECHE Molecular basis for the Mullins effect, *journal of applied polymer science*, 1960, vol 5, p.107 - 114
33. SONDES TRABELSI. *Etude Statique et Dynamique de la cristallisation des elastomeres sous tension*. Thèse : 2002
34. L.MULLINS Effect of stretching on the properties of rubber., *Rubber chemistry and technology*, 1948, vol 21, p.281 - 300
35. R.J.GAYLOR *Journal of polymer science*, 1975, vol 13, p.337 -





# **VI. Etude du renfort**

<b><i>Etude du renfort</i></b> .....	<b>127</b>
<b>1. Introduction</b> .....	<b>129</b>
<b>2. Effet de l'ajout de charge sur la température de transition vitreuse : module dans le régime linéaire.</b> .....	<b>129</b>
<b>3. Effet Payne</b> .....	<b>132</b>
<b>4. Allure des courbes à moyenne déformation</b> .....	<b>136</b>
4.1. Influence de l'amplitude du cycle sur la dissipation.....	136
4.2. Stabilité après cyclage .....	139
4.3. Courbes contrainte déformation.....	140
4.4. Mesure du facteur d'amplification des déformations .....	141
4.5. Effet du taux de charge.....	144
4.6. Influence du précyclage .....	144
<b>5. Propriétés ultimes</b> .....	<b>147</b>
5.1. Effet de la température .....	147
5.2. Effet de la vitesse .....	148
<b>6. Conclusion</b> .....	<b>150</b>

## 1. Introduction

L'ajout de charges dans les matrices élastomères modifie les propriétés mécaniques de celles-ci à faible, moyenne et grande déformation. Dans ce chapitre, nous allons appliquer les concepts développés dans le chapitre 1 aux matériaux d'étude, et donc mettre en évidence les propriétés de renforcement de la silice et du noir de carbone sur les matrices SBR et NR aux différentes amplitudes de déformation.

## 2. Effet de l'ajout de charge sur la température de transition vitreuse : module dans le régime linéaire.

Une grandeur caractéristique d'un matériau polymère est sa température de transition vitreuse. D'elle va dépendre une bonne partie du comportement mécanique du matériau. On s'intéresse donc à l'évolution de la température de transition vitreuse avec l'ajout de charges.

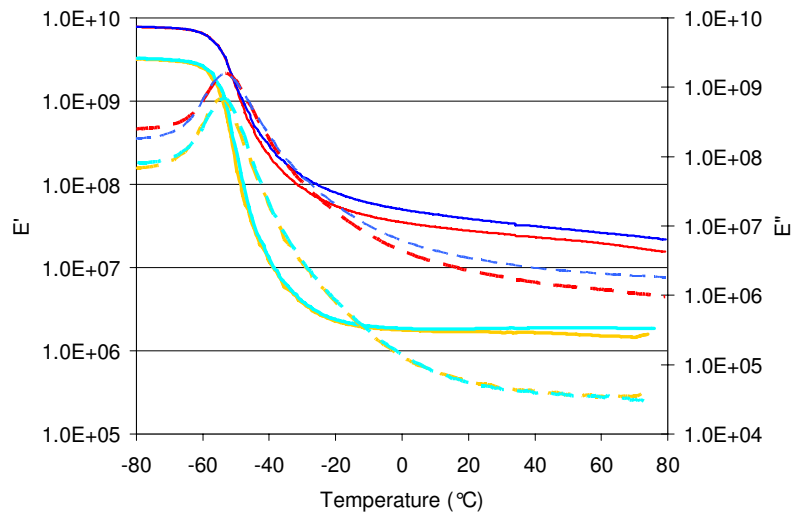
Il n'existe pas de définition exacte de la température de transition vitreuse, de sorte qu'il existe différentes manières de la mesurer, conduisant à des valeurs différentes.

Ainsi, pour tous nos matériaux d'étude, nous avons dans un premier temps mesuré la température de transition vitreuse par DSC d'une part, et d'autre part par la recherche du maximum de  $\tan \delta$  dans les mesures mécaniques. Les différentes valeurs sont reportées dans le tableau 1. On constate dans chaque cas une différence de l'ordre de 20°C entre les deux valeurs obtenues. Cette grande différence est liée aux conditions expérimentales dans lesquelles  $\tan \delta$  est mesurée. En effet, pour des raisons applicatives, la mesure a été réalisée ici avec une fréquence de 10 Hz, qui est considérée comme étant la fréquence de sollicitation moyenne du caoutchouc dans un pneu. La littérature montre qu'un meilleur accord avec la DSC est observé pour des mesures du maximum de  $G''$  à 1Hz.

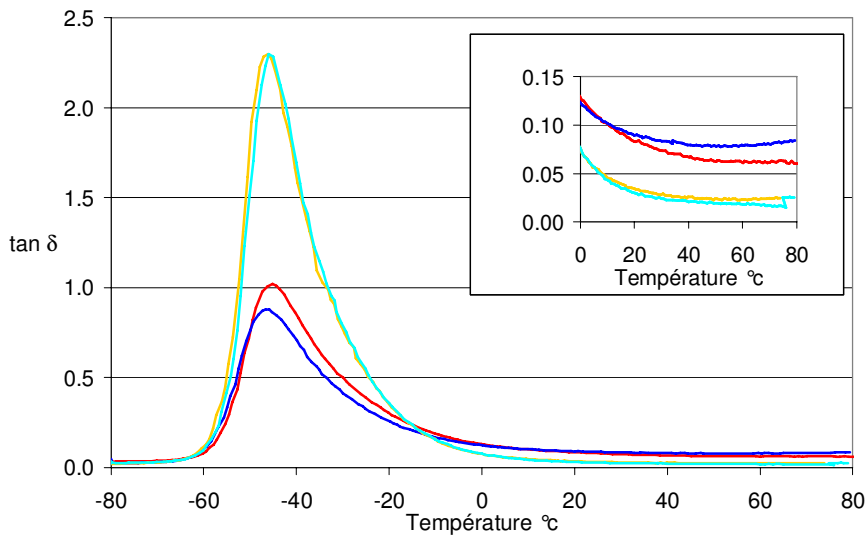
	NR1	NR2	NR noir	NR silice- TESPT	SBR1	SBR2	SBR noir	SBR silice
DSC	-59.2	-61.1	-60.8	-60.2	-41.7	-41.6	-42.7	-40.7
$\tan \delta$	-46.1	-46.05	-45.9	-45.15	-28.45	-28.2	-26.25	-27.45

Tableau 12 : Comparaison des valeurs de Tg en °C mesurées par DMA et par DSC.

Dans le cadre de cette étude, on choisit comme mesure de la température de transition vitreuse le maximum de  $\tan \delta$ . La Figure VI-1 présente l'évolution de  $E'$  et  $E''$  avec la température pour le caoutchouc naturel pur et le caoutchouc naturel renforcé avec de la silice et du noir de carbone. Les modules  $E'$  et  $E''$  ont des comportements différents avec la température. Le module  $E'$  est constant jusqu'à -60°C environ et de l'ordre de  $10^9$ Pa. Le matériau est à l'état vitreux. Au passage de la transition vitreuse vers -50°C la valeur du module chute. La chute du module est beaucoup plus importante pour les matériaux non chargés (le module chute de  $3,2 \cdot 10^9$ Pa à  $2 \cdot 10^6$ Pa) que pour les matériaux renforcés (le module chute de  $7,7 \cdot 10^9$ Pa à  $2,5 \cdot 10^7$ Pa). La courbe d'évolution du module de perte présente un maximum, à une température proche de celle correspondant à la chute du module de conservation, puis elle diminue. De même que pour le module de conservation la diminution est plus prononcée pour les matériaux non renforcés. Un moyen de synthétiser ces évolutions des différents modules est d'étudier l'évolution de  $\tan \delta$ .



**Figure VI-1 : Variation de  $E'$  (trait plein) et  $E''$  (pointillé) en fonction de la température pour les éprouvettes de NR1 (jaune), NR2 (vert), NR noir de carbone (bleu), et NR silice-tespt (rouge). L'éprouvette est étirée à 10Hz avec une amplitude de déformation de  $1,25 \cdot 10^{-5}$ .**



**Figure VI-2 : Variation de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour les éprouvettes de NR1 (jaune), NR2 (vert), NR noir de carbone (bleu), et NR silice-tespt (rouge). L'éprouvette est étirée à 10Hz avec une amplitude de déformation de  $1,25 \cdot 10^{-5}$ .**

La Figure VI-2 présente l'évolution de  $\tan \delta$  avec la température pour le caoutchouc naturel pur et le caoutchouc naturel renforcé avec de la silice et du noir de carbone.

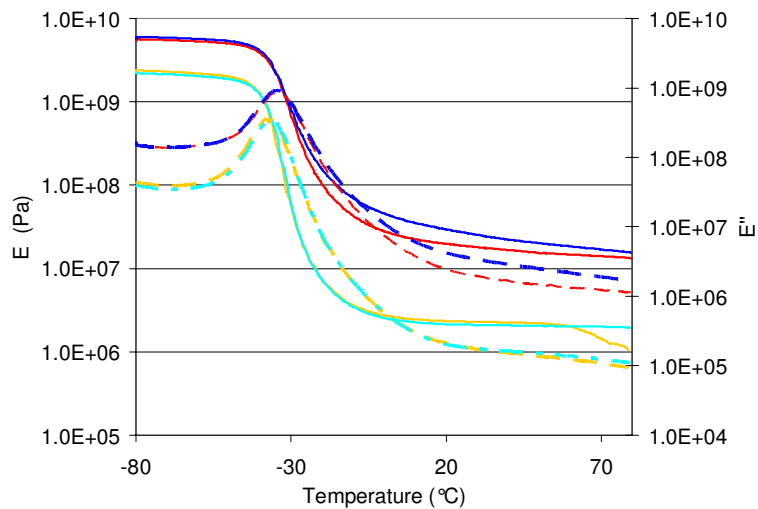
La valeur de  $\tan \delta$  varie avec la température. La capacité du matériau à dissiper de l'énergie dépend donc de sa température d'utilisation. Les courbes de  $\tan \delta$  des quatre formulations de caoutchouc naturel présentent un pic dissymétrique situé vers  $-45^\circ\text{C}$ . Entre 0 et  $-45^\circ\text{C}$  on a une augmentation progressive de  $\tan \delta$ , de plus en plus importante quand on approche du maximum. Une fois le maximum de  $\tan \delta$  franchi, on observe une diminution brutale de la valeur de  $\tan \delta$  avec la température. En moins de  $15^\circ\text{C}$ , le matériau perd toute sa capacité à

dissiper de l'énergie. En effet en dessous de  $T_g$  le matériau est à l'état vitreux et la mobilité des chaînes diminue.

On observe que le pic de  $\tan \delta$  est beaucoup moins élevé et sa largeur à mi-hauteur plus grande pour les matériaux chargés que pour la matrice seule. Cela pourrait être relié à l'influence des charges (interfaces) sur la dynamique de la matrice. Si une fraction de la matrice a une température de transition vitreuse décalée vers le haut, le matériau dissipera à plus haute température que la matrice pure.

La température de transition vitreuse ne change quasiment pas avec l'ajout de charges. On remarque qu'en dessous de  $10^\circ\text{C}$  la courbe du NR-silice est au dessus de celle du NR noir de carbone. Le matériau dissipe donc plus d'énergie. Cette propriété est souvent considérée comme responsable de l'augmentation de l'adhésion sur sol humide des systèmes de renfort à base de silice. A haute température il y a une inversion de la position relative des courbes. La courbe de  $\tan \delta$  du NR silice- $\text{TESPT}$  est en dessous de celle du NR noir, ce qui correspond à une plus faible dissipation c'est-à-dire une plus faible résistance au roulement de la part du système de renfort à base de silice.

On observe les mêmes variations dans les systèmes de SBR renforcé comme cela est visible sur la Figure VI-3 et la Figure VI-4. On a donc une influence de la nature de la charge, ou de l'interface charge- matrice, sur les propriétés de dissipation du matériau.



**Figure VI-3 : Variation de  $E'$  (trait plein) et  $E''$  (pointillé) avec la température pour le SBR1 (jaune), SBR2 (vert), SBR noir (bleu), et SBR silice (rouge). L'éprouvette est cisailée à 10Hz avec une amplitude de déformation de  $1,25 \cdot 10^{-5}$ .**

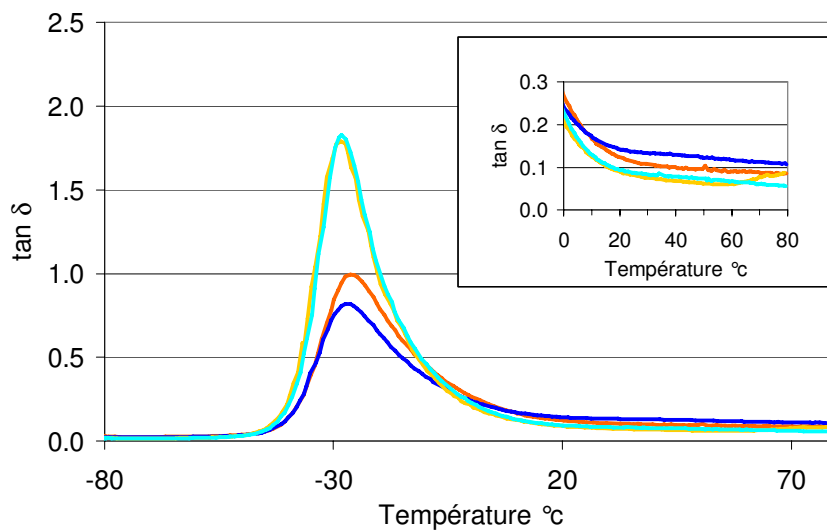
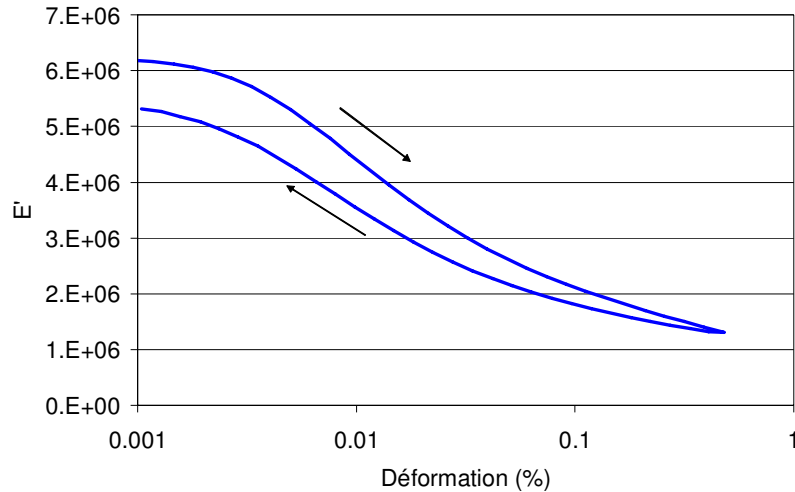


Figure VI-4 : Variation de  $\tan \delta$  avec la température pour le SBR1 (jaune), SBR2 (vert), SBR noir (bleu), et SBR silice (rouge). L'éprouvette est étirée à 10Hz avec une amplitude de déformation de  $1,25 \cdot 10^{-5}$ .

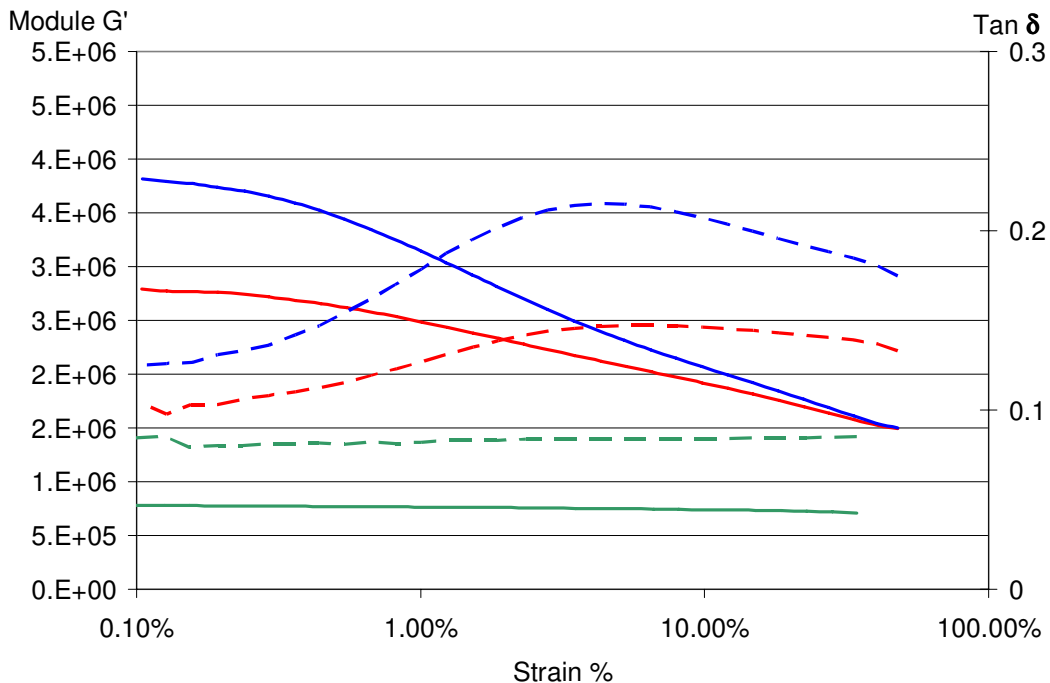
### 3. Effet Payne

On s'intéresse dans un premier temps à l'influence des charges sur les propriétés mécaniques à faible déformation (inférieure à 100%). L'ajout de charge induit une chute du module élastique au cours des premiers pourcentages de déformation du matériau. Cette caractéristique des matériaux renforcés, appelé effet Payne a été mesurée pour chacune des formulations de l'étude. La mesure de l'effet Payne s'effectue en appliquant une sollicitation dynamique. Dans un premier temps l'amplitude de sollicitation est croissante jusqu'à atteindre 50% de déformation puis elle décroît. Les résultats obtenus sont présentés Figure VI-5. On remarque que les courbes aller et retour ne se superposent pas. Le module mesuré au cours de la phase de retour est légèrement inférieur à celui mesuré la première fois. Une deuxième mesure de l'effet Payne conduirait à une courbe proche de la courbe de retour. En conséquence la mesure de l'effet Payne présentée par la suite, est effectuée sur les courbes retour.



**Figure VI-5 : Evolution du module élastique (aller + retour) pour une sollicitation dynamique à 10Hz dont l'amplitude de déformation varie de 0,1 à 50% sur une éprouvette de NR noir. T=40°C.**

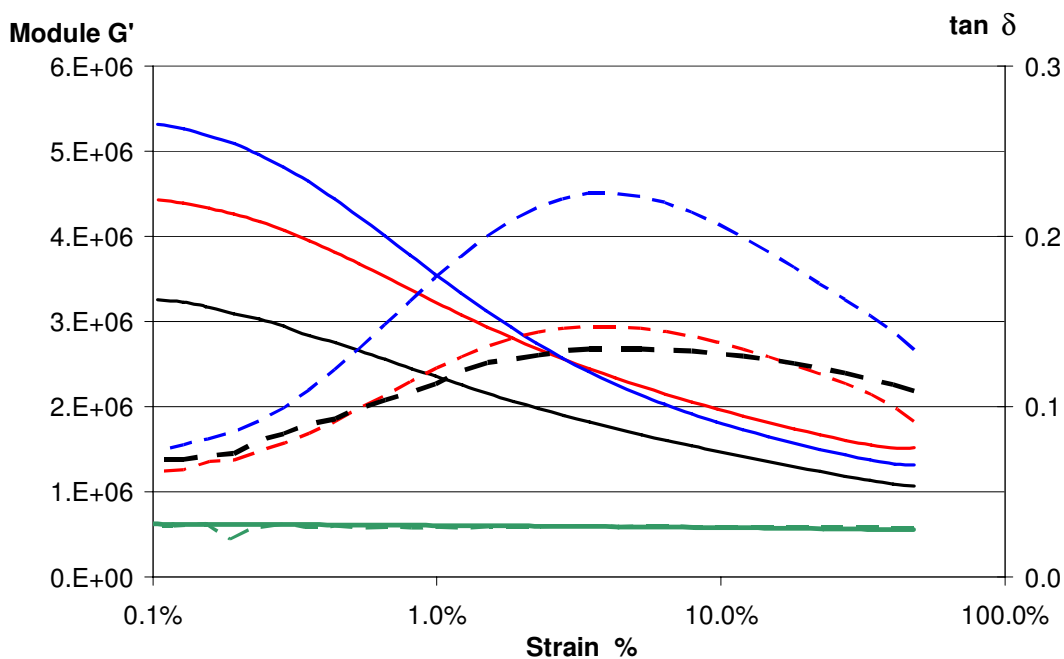
La Figure VI-6 compare les effets Payne d'éprouvettes de SBR pur avec celles chargées avec de la silice et du noir de carbone. Comme décrit dans le chapitre 1, aucun effet Payne n'est observé dans le matériau pur. On observe dans les matériaux chargés un effet Payne dépendant du type de charge. En effet, il est plus important dans un matériau chargé avec du noir de carbone, que dans un matériau chargé avec de la silice. Cela indique que la chute du module élastique est plus liée à l'interface charge-matrice qu'à un effet volumique des charges.



**Figure VI-6 : Evolution du module élastique (ligne continue) et de  $\tan \delta$  (pointillé) pour une sollicitation dynamique à 10Hz dont l'amplitude de déformation varie de 0,1 à 50% sur des éprouvettes de SBR pur (vert), ou chargé avec de la silice (rouge) ou du noir de carbone (bleu). T=40°C**



La Figure VI-7 présente également l'évolution du module  $G'$  en fonction du taux de déformation, mais pour des éprouvettes à base de caoutchouc naturel cette fois-ci. On remarque que les courbes ont une allure sensiblement différente. Tout d'abord, l'effet Payne est plus prononcé dans le cas du NR que dans celui du caoutchouc synthétique ; cela montre que la nature de la matrice joue un rôle dans l'origine de ce phénomène. Cela est d'autant plus intéressant que le caoutchouc naturel seul ne présente pas lui non plus d'effet Payne. On remarque par ailleurs un deuxième fait surprenant : les courbes de module *élastique* du NR-noir de carbone et du NR-silice se croisent. A faible déformation le noir de carbone possède un module plus important que la silice. En revanche pour des rapports d'étirement supérieurs à 5% on observe une inversion des modules. Ce phénomène est relié à la nature des interactions entre la matrice et la charge. En effet, à faible déformation la rigidité est donnée par les liaisons courtes, typiquement les liaisons de Van der Waals. Comme celles-ci sont plus présentes dans un matériau renforcé avec du noir de carbone, le module de celui-ci est plus important. A grande déformation, en revanche, les liaisons à l'interface qui prédomineront seront les liaisons fortes, à savoir les liaisons covalentes. C'est la raison pour laquelle le module *élastique* du matériau chargé avec de la silice présente un module plus important à grande déformation.



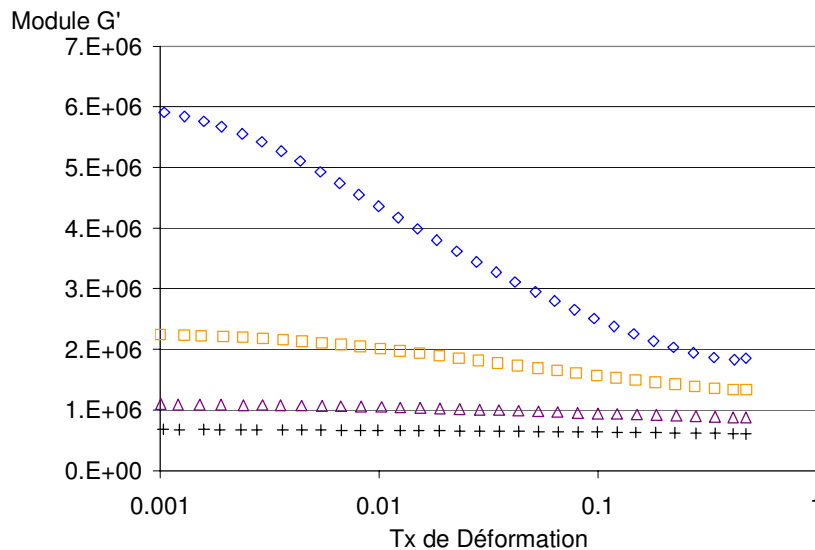
**Figure VI-7 : Evolution du module élastique (ligne) et de  $\tan \delta$  (pointillé) pour une sollicitation dynamique à 10Hz dont l'amplitude de déformation varie de 0.1 à 50% sur des éprouvettes de NR pur (vert), de NR chargé avec de la silice en présence d'agent de couplage TESPT (rouge) ou d'agent de recouvrement octéo (noir) , ou chargé avec du noir de carbone (bleu).  $T=40^{\circ}\text{C}$ .**

De ces deux observations il apparaît qu'une grande partie de l'effet Payne est liée à l'interface entre la charge et la matrice. Afin de caractériser un peu mieux les mécanismes qui entrent en jeu, l'effet Payne a été mesuré sur les matériaux chargés avec de la silice, en présence d'un agent de couplage ou d'un agent de recouvrement. La courbe noire de la Figure VI-7 correspond au NR-silice-octéo (avec un agent de recouvrement). Alors que la fraction volumique est identique à celle de l'échantillon NR silice-TESPT, on remarque que l'effet Payne est deux fois plus faible. La présence d'un effet Payne montre que celui-ci est lié à la

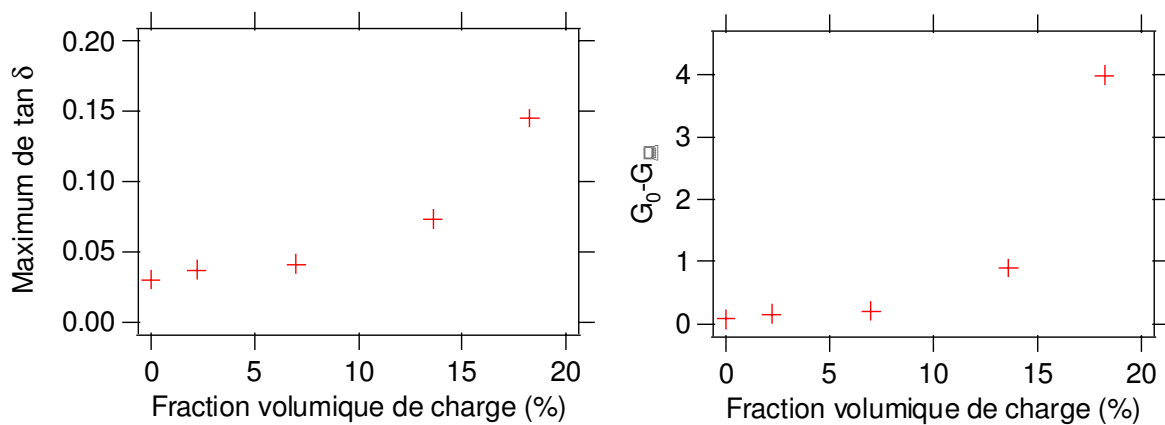
présence des charges, et sa plus faible intensité traduit l'importance qu'a également l'interface charge-matrice dans l'effet Payne.

Il est clair que l'effet Payne est lié à la présence de charge. Afin de préciser son évolution avec le taux de charge, des mesures ont été effectuées sur des éprouvettes contenant trois fractions volumiques de silice différentes. Comme cela est visible sur la Figure VI-8, l'effet Payne augmente avec le taux de charge. En revanche, sa variation avec le taux de charge est plus surprenante : en effet, il n'évolue pas linéairement avec le taux de charge comme indiqué sur la Figure VI-9. Pour des taux inférieurs à 7% il est quasiment nul. Pour des taux supérieurs, il augmente assez fortement.

C'est à partir de la mesure de l'effet Payne que le seuil de percolation est défini dans le cas de matériaux renforcés avec de la silice. En effet on considère que la silice percole quand l'effet Payne apparaît. En ce qui concerne la silice étudiée, le seuil de percolation est atteint lorsqu'il y a 9 phr de silice dans le matériau (communication interne)



**Figure VI-8 : Evolution du module élastique pour une sollicitation dynamique à 10Hz dont l'amplitude de déformation varie de 0.1 à 100% sur des éprouvettes de NR silice- chargé à 0% (+), 7% (Δ), 13,6% (□) et 18,25% (◇) T=40°C.**



**Figure VI-9 : Evolution du maximum de  $\tan \delta$  (à gauche) et de la chute du module  $G'$  (à droite) pour les échantillons à différentes fractions volumiques de silice (+)**

#### 4. Allure des courbes aux grandes déformations

La courbe de traction d'une éprouvette de caoutchouc est fortement non linéaire. Après s'être intéressé aux propriétés aux petites déformations, il est intéressant d'étudier l'effet d'ajout de charges sur les propriétés à moyenne déformation, lesquelles sont très différentes des propriétés aux faibles déformations. Le critère adopté par les caoutchoutiers pour quantifier le renfort aux moyennes déformations est la mesure du module élastique à différents taux de déformation.

L'axe d'étude des propriétés à moyenne déformation que nous avons choisi, est l'évolution de la dissipation d'énergie au cours de cycles successifs d'amplitude comprise entre 100% et l'amplitude de rupture des éprouvettes. En effet, la capacité d'un matériau à dissiper de l'énergie autrement que par la rupture semble être un paramètre clé pour comprendre les mécanismes de renfort[1] : si l'énergie est dissipée par le matériau, elle ne pourra pas contribuer à la rupture de l'éprouvette.

##### 4.1. Influence de l'amplitude du cycle sur la dissipation

Les essais de traction sont effectués sur une machine de traction, modèle 1/Me de MTS, équipée de mors à cylindre auto serrant et d'un extensomètre longue course. Une éprouvette haltère, de forme H2 est utilisée ; ses dimensions sont indiquées Figure VI-10. Les éprouvettes sont découpées à l'emporte-pièce dans les plaques de caoutchouc vulcanisés. Avant chaque essai, une pré charge de 0,05MPa est appliquée.

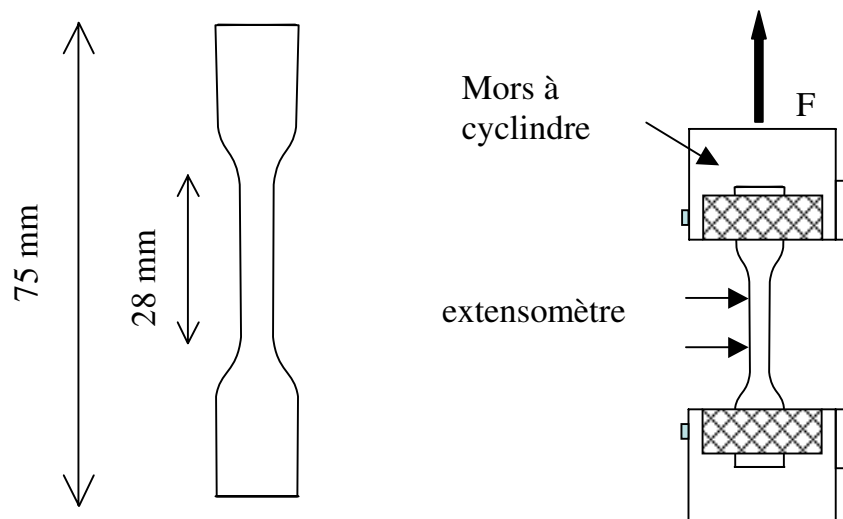


Figure VI-10 : Schéma d'une éprouvette haltère de type H2 à gauche, et à droite schéma du montage expérimental de traction.

Afin de s'affranchir de l'effet Mullins irréversible, les éprouvettes ont préalablement été pré « cyclées » trois fois à une amplitude proche de la déformation maximale supportée par la formulation (elle correspond à l'amplitude maximale de cyclage reportée sur la Figure VI-14). L'éprouvette a donc été ensuite « cyclée » successivement à des amplitudes croissantes, avec une vitesse de déplacement de la traverse de 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) ( $T=22^\circ\text{C}$ ), comme indiqué sur la Figure VI-12.

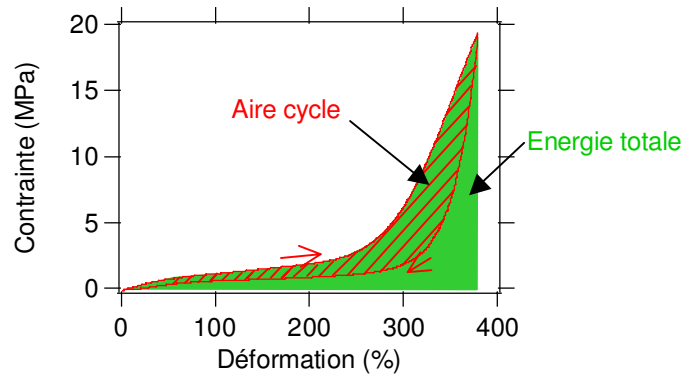


Figure VI-11 : Illustrations des différents calculs d'énergie.

Pour chaque cycle, l'aire comprise entre la courbe aller et la courbe retour a été mesurée comme indiqué sur la Figure VI-11. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure VI-14.

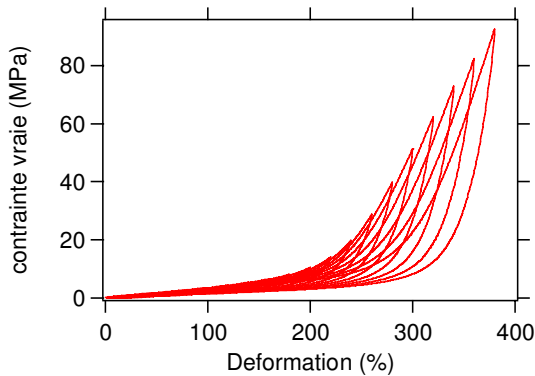


Figure VI-12 : Courbes contrainte-déformation d'une éprouvette de NR noir, cyclée successivement à des amplitudes croissantes variant de 100 à 380% de déformation. T=22°C

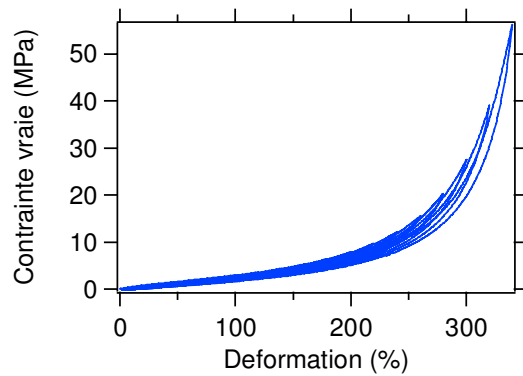


Figure VI-13 : Courbes contrainte-déformation d'une éprouvette de SBR noir, cyclée successivement à des amplitudes croissantes variant de 100 à 340% de déformation. T=22°C

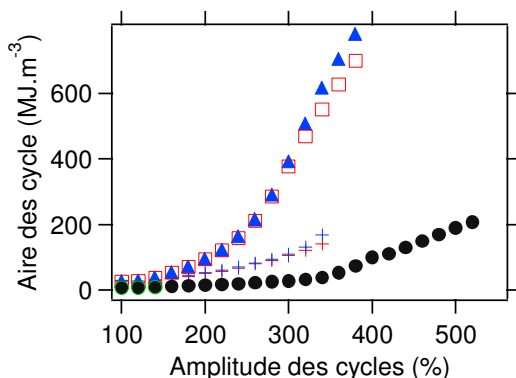


Figure VI-14 : Evolution de l'aire du cycle d'hystérésis en fonction de son amplitude pour les formulations SBR (o), SBR silice (+), SBR noir (+), NR (●), NR silice-TESPT (□), NR noir(▲).

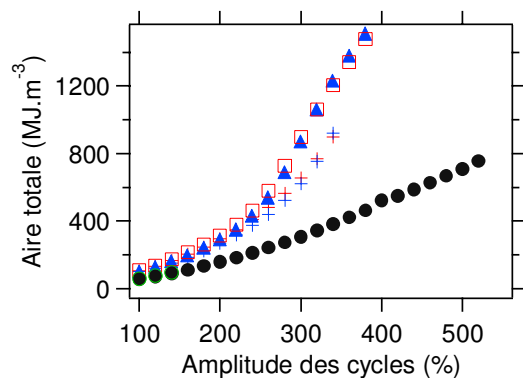


Figure VI-15 : Evolution de l'aire sous la courbe aller en fonction de l'amplitude du cycle pour les formulations SBR (o), SBR silice (+), SBR noir (+), NR (●), NR silice-TESPT (□), NR noir(▲).

Il est intéressant de rapporter l'aire des cycles à l'énergie totale apportée au système. Cela permet en effet, d'estimer la proportion d'énergie qui est dissipée par rapport à celle qui est élastiquement stockée. La Figure VI-16 présente le rapport de l'aire du cycle sur l'aire totale en fonction de l'amplitude du cycle pour les différentes formulations.

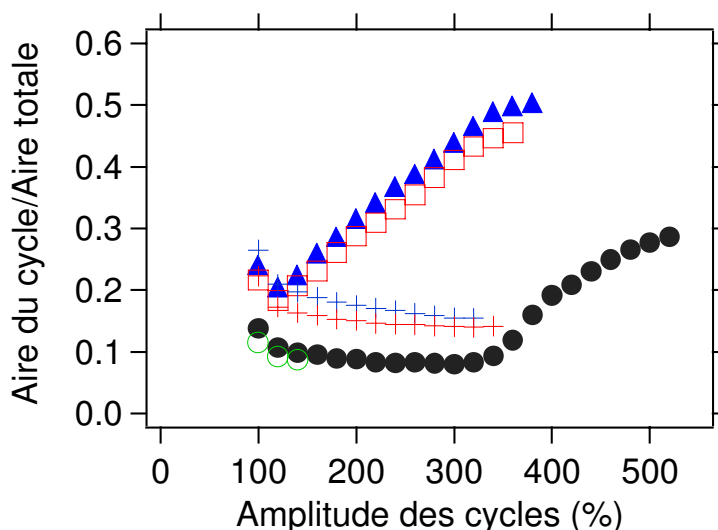


Figure VI-16 : Evolution du rapport de l'aire du cycle sur l'aire totale en fonction de l'amplitude du cycle pour les formulations SBR (○), SBR silice (+), SBR noir (+), NR (●), NR silice-TESPT (□), NR noir(▲).

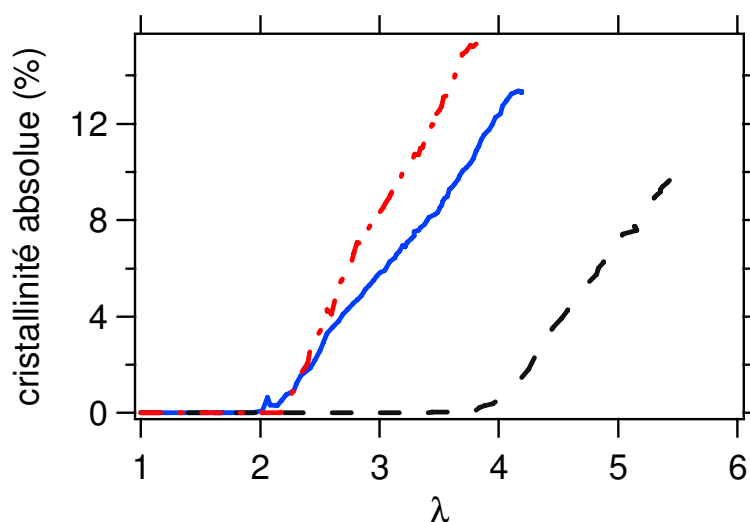


Figure VI-17 : Courbes de cristallisation d'éprouvettes de NR silice-TESPT (rouge), NR noir (bleu) et NR pur (noir). Les éprouvettes ont été préalablement cyclée 3 fois jusqu'à  $\lambda=4$  pour le NR noir et le NR silice-TESPT et  $\lambda=6$  pour le NR pur. ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ).

Alors que le SBR chargé et le caoutchouc naturel chargé présentaient des aires de cycle comparables, on remarque que la proportion d'énergie dissipée par rapport à l'énergie totale fournie ne varie pas de la même manière en fonction de l'amplitude de cycle selon les matériaux.

Dans le cas du SBR, le pourcentage de l'énergie fournie qui est dissipée (rapport de l'aire du cycle sur l'aire totale) reste indépendamment de l'amplitude des cycles. On observe cependant une légère diminution.

En revanche, dans le cas du caoutchouc naturel renforcé, l'aire relative du cycle ne fait qu'augmenter. Cela indique que la cristallisation induite modifie la capacité du matériau à stocker de l'énergie élastique. En effet, le rapport de l'aire du cycle sur l'aire totale ne cesse d'augmenter, ce qui peut être attribué soit à une augmentation de l'énergie dissipée soit à une diminution de l'énergie élastique stockée. Or la Figure VI-15 montre que la quantité d'énergie fournie au matériau est la même que celle fournie dans le SBR. La Figure VI-14 montre une augmentation de l'aire du cycle. Cette augmentation significative commence pour des amplitudes de cycle de 150% ce qui correspond au seuil de cristallisation déterminé dans le chapitre V (courbes de cristallisation rappelées sur la Figure VI-17). En conséquence, la variation du rapport est liée à une augmentation de la dissipation liée à la cristallisation induite.

Etudions le cas de la matrice NR pur. On distingue deux régimes sur la courbe du matériau non chargé. Pour des déformations inférieures à 350%, on observe un comportement identique au SBR pur et un comportement proche de celui du SBR chargé. En revanche à partir de 350% de déformation, on observe une augmentation du rapport des aires, ce qui signifie qu'une plus grande partie de l'énergie fournie est dissipée. Ce changement de comportement est à rapprocher du phénomène de cristallisation induite qui se produit dans le caoutchouc naturel. En effet le seuil de cristallisation du matériau pur se situe vers 300% de déformation ; on a donc concomitance entre les deux phénomènes. Un autre argument en faveur de cette hypothèse sur l'origine de la dissipation d'énergie, est l'allure des courbes du rapport de l'énergie dissipée sur l'énergie fournie du caoutchouc naturel chargé. En effet l'allure de ces courbes ressemble beaucoup à la deuxième partie de la courbe présentant l'évolution du rapport de l'énergie dissipée sur l'énergie fournie du caoutchouc naturel pur. Or dans le cas d'un matériau chargé, le seuil de cristallisation est décalé vers des rapports d'étirement moins grands, et le seuil de cristallisation du caoutchouc naturel renforcé se situe vers 100% de déformation, ce qui explique la similarité de comportement des deux matériaux.

Il est intéressant de comprendre en quoi la cristallisation induite est un mécanisme de dissipation. Le bilan énergétique de la cristallisation et de la fusion des cristallites devrait être nul. En effet la cristallisation est un phénomène exothermique, et la fusion des cristallites un phénomène endothermique. Lorsque le caoutchouc naturel cristallise, on s'attend à avoir un léger échauffement du matériau. Cette énergie issue de la cristallisation est dissipée en chaleur avec les échanges thermiques avec l'air. Au cours de la phase retour du cycle, les cristallites fondent, ce qui nécessite de l'énergie, on peut supposer que l'énergie nécessaire à la fusion des cristallites, ne peut provenir de celle utilisée pour cristalliser puisqu'elle a été dissipée, mais est tirée de l'énergie élastique stockée dans le matériau. Ainsi sur un bilan global de l'énergie la cristallisation peut être vue comme un mécanisme de dissipation de l'énergie.

### 4.2. Stabilité après cyclage

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution de la contrainte dans une éprouvette après plusieurs cycles de déformation. On remarque que la courbe contrainte-déformation n'évolue presque plus au delà de trois cycles (non montrée). Plus exactement, on voit que dès le deuxième cycle, un régime pseudo stationnaire est atteint. C'est la raison pour laquelle les éprouvettes ne sont pré cyclées que trois fois. La Figure VI-18 montre qu'après trois jours au repos, l'éprouvette récupère une faible partie de l'effet Mullins, si bien que les éprouvettes pourront être pré cyclées plusieurs jours à l'avance.

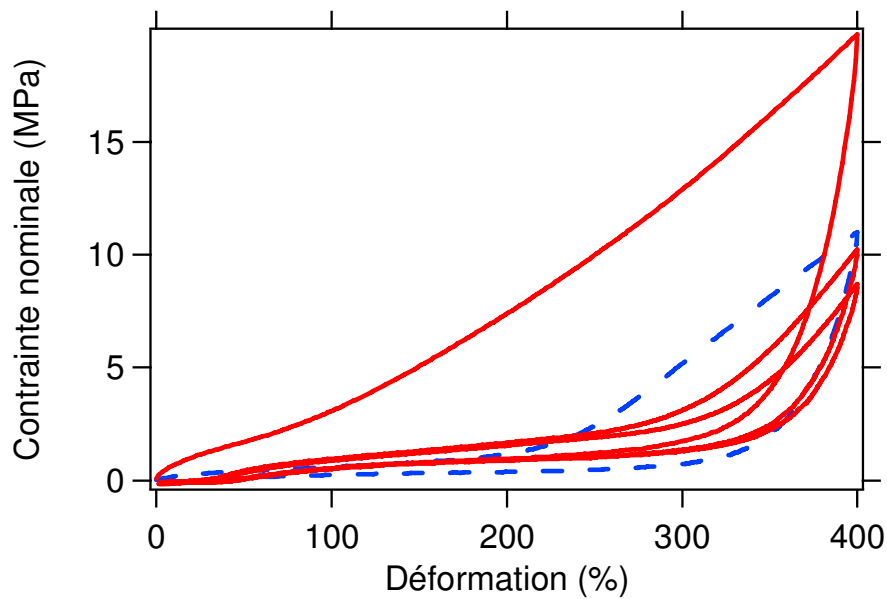


Figure VI-18 : Effet du précyclage sur une éprouvette de NR silice-TESPT. En rouge, 3 cycles à 400 % de déformation. En pointillé bleu, un cycle à 400 % de déformation 3 jours plus tard.

#### 4.3. Courbes contrainte déformation

On s'intéresse dans ce paragraphe au comportement des matériaux à grande déformation, près de la rupture. Pour ce faire, les éprouvettes vont être étirées jusqu'à la rupture, et l'évolution de la contrainte et de la déformation est mesurée.

Les essais de traction sont effectués sur une machine de traction, modèle 1/Me de MTS, équipée de mors à cylindre auto serrant et d'un extensomètre longue course. Une éprouvette haltère, de forme H2 est utilisée. Avant chaque essai une précharge de 0,05MPa a été appliquée.

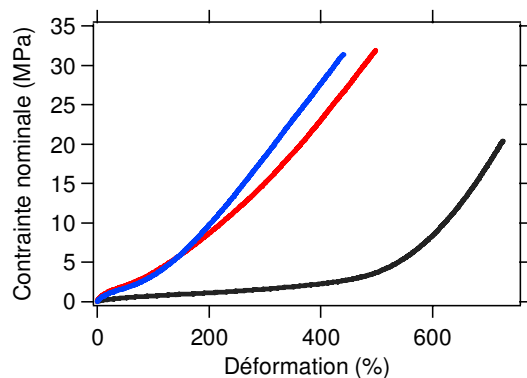


Figure VI-19 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des éprouvettes de NR pur (noir), NR silice-TESPT (rouge) et NR noir de carbone (bleu), étirées à 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) à T=22°C.

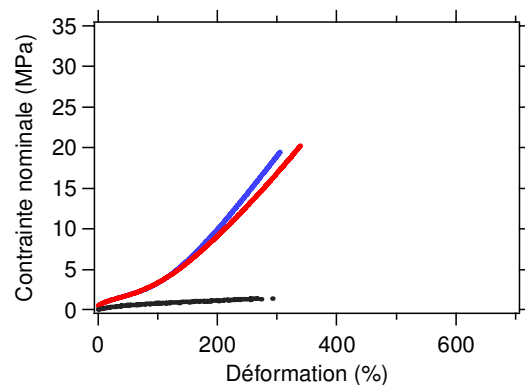


Figure VI-20 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des éprouvettes de SBR pur (noir), SBR silice (rouge) et SBR noir de carbone (bleu), étirées à 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) à T=22°C

La Figure VI-19 présente les courbes contrainte-déformation des éprouvettes de NR pur avec des éprouvettes chargées. Comme on pouvait s'y attendre, les courbes de NR noir et NR silice-TESPT sont très proches. On remarque une grande différence de comportement à moyenne déformation entre les courbes de NR chargé et celles du NR pur, preuve que le renfort est effectif ; cela était déjà visible sur la Figure VI-16 et la Figure VI-7 montrant l'évolution du module élastique. Les courbes contraintes déformation du SBR présentées Figure VI-20 ont une allure proche de celle de caoutchouc naturel, à ceci près que la rupture des éprouvettes a lieu à des niveaux de contrainte et de déformation beaucoup plus faibles. L'ajout de charges dans le SBR a un effet surprenant ; en effet, il permet d'augmenter la contrainte à la rupture tout en maintenant le niveau de déformation à la rupture, voire même en l'augmentant légèrement.

#### 4.4. Mesure du facteur d'amplification des déformations

C'est un modèle purement géométrique et très simpliste, qui est utilisé ici pour comparer les courbes contrainte-déformation obtenues pour les différents échantillons. Il faut noter que ce modèle n'explique en aucun cas comment la présence de charge peut augmenter la contrainte à la rupture comme cela est observé dans le cas du SBR. Les hypothèses de base de ce modèle sont que les charges sont des particules indéformables, et que l'interface entre les charges et la matrice est parfaitement cohésive, comme indiqué Figure VI-21. Ces conditions impliquent que la présence de charge induit une concentration de contrainte due à une amplification locale des déformations.

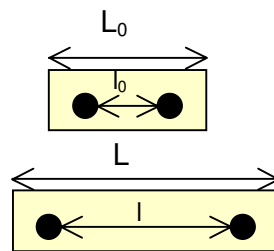


Figure VI-21 : Schéma d'illustration du modèle d'amplification des contraintes.

Ainsi il est possible de définir un taux de déformation macroscopique et un taux de déformation microscopique. Le facteur d'amplification des contraintes sera donc le rapport des deux taux de déformation :

$$\varepsilon_{macro} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{micro} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

En pratique seul  $\varepsilon_{macro}$  est mesuré au cours d'un essai mécanique.  $\varepsilon_{micro}$  est déduit de la courbe contrainte-déformation de la matrice pure : à une déformation donnée  $\varepsilon_{macro}$ , est associée la déformation (notée  $\varepsilon_{micro}$ ) qui donne le même niveau de contrainte dans la matrice pure, comme indiqué sur la Figure VI-22. La courbe expérimentale d'amplification des déformations est calculée pour chaque valeur de la contrainte.



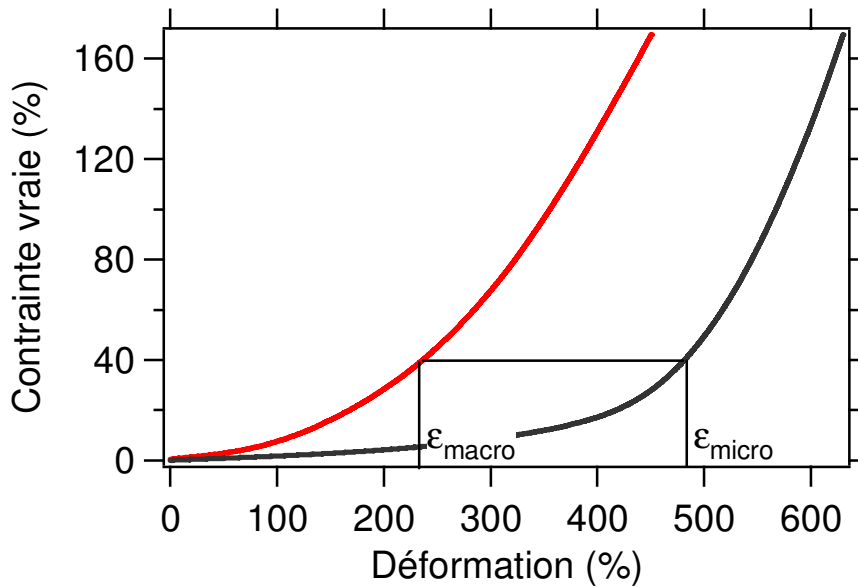


Figure VI-22 : Calcul de la déformation microscopique à partir des courbes contrainte-déformation du NR silice-TESPT (rouge) et du NR pur (noir).

La Figure VI-23 présente l'évolution du facteur d'amplification des contraintes en fonction de la déformation macroscopique pour les différentes formulations. On remarque que pour les faibles déformations (inférieures à 40%), on a une chute très importante du facteur d'amplification des contraintes. Cette diminution traduit simplement la présence d'effet Payne. On remarque que cette chute est plus rapide pour les échantillons de caoutchouc naturel que pour ceux de caoutchouc synthétique, ce qui est en accord avec le fait que l'effet Payne soit plus important dans le caoutchouc naturel comme observé précédemment. Dans le cas du caoutchouc naturel, on observe une légère augmentation du facteur d'amplification des contraintes vers 120% de déformation. Il correspond à l'apparition de la cristallisation induite. Au delà de cette valeur, le modèle ne signifie plus rien car la présence de cristallites augmente la fraction volumique de matériau indéformable.

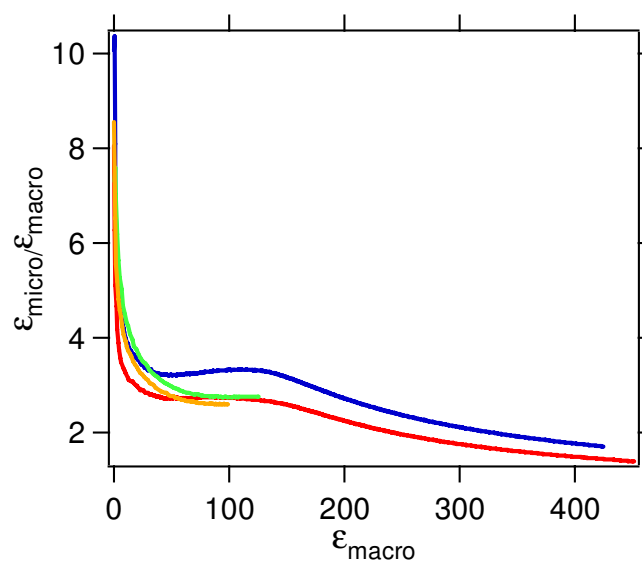


Figure VI-23 : Evolution du facteur d'amplification des déformations pour les échantillons de NR noir (bleu), NR silice-TESPT (rouge), SBR noir (vert) et SBR silice (orange).

Dans les paragraphes précédents, il a été mis en évidence que le précyclage modifiait de manière significative l'allure des courbes de traction. Il paraît donc intéressant de voir l'influence de cycles sur le facteur d'amplification. La Figure VI-24 montre donc l'allure du facteur d'amplification des déformations en fonction de la déformation macroscopique pour des éprouvettes précyclées. On remarque que l'allure générale de la courbe est sensiblement la même. On retrouve une chute importante du facteur d'amplification des déformations aux faibles déformations liées à l'effet Payne. En revanche l'allure comparative des courbes du NR noir et du NR silice-TESPT sont différentes. Dans le cas d'éprouvettes non précyclées les deux courbes étaient relativement parallèles. Après précyclage les deux courbes se croisent. Alors que le facteur d'amplification des déformations du NR noir reste relativement constant entre 20 et 150% de déformation, celui du NR silice-TESPT ne cesse de diminuer. De plus l'apparition de la cristallisation induite (présence d'un bump est plus marqué).

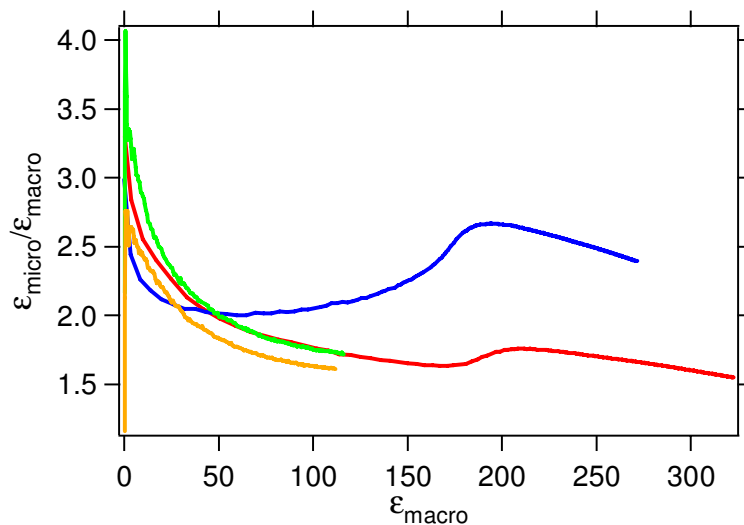


Figure VI-24 : Evolution du facteur d'amplification des déformations pour les échantillons de NR noir (bleu), NR silice-TESPT (rouge), SBR noir (vert) et SBR silice (orange) qui ont été précyclés.

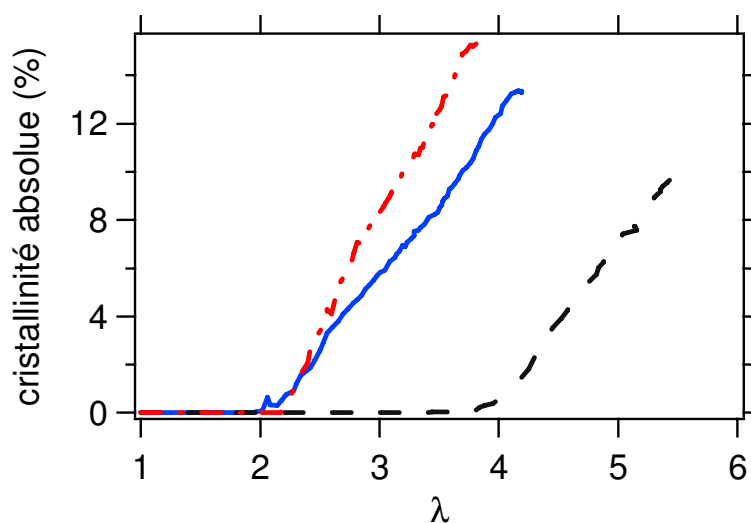


Figure VI-25 VI-26 : Courbes de cristallisation d'éprouvettes de NR silice-TESPT (rouge), NR noir (bleu) et NR pur (noir). Les éprouvettes ont été préalablement cyclées 3 fois jusqu'à  $\lambda=4$  pour le NR noir et le NR silice-TESPT et  $\lambda=6$  pour le NR pur. ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ).

#### 4.5. Effet du taux de charge

Les paramètres environnementaux influent peu sur les propriétés ultimes. En revanche la présence de charge les modifie considérablement comme vu sur la Figure VI-19. Il est donc intéressant de tester l'effet du taux de charge sur les propriétés ultimes des matériaux. La Figure VI-27 présente les courbes contrainte-déformation jusqu'à la rupture pour différents taux de charge.

On remarque que l'allure des courbes évolue avec le taux de charge, pour passer progressivement de la courbe de l'éprouvette contenant 18,25% de charge à celle en contenant 0%. L'évolution de la forme des courbes rappelle l'évolution de l'effet Payne avec le taux de charge, où on distinguait clairement deux comportements suivant le taux de charge (inférieur ou supérieur à 7%). En effet, les courbes à 2,2 et 7% semblent plus concaves et ressemblent d'avantage à la courbe de charge du caoutchouc naturel pur. En revanche, les courbes à 13,6% et 18,25% ont une allure plus semblable avec une faible courbure. Même si la percolation est définie à faible déformation, on voit un effet du taux limite de charge à grande déformation.

La dispersion des points des propriétés ultimes ne permet pas de donner une tendance générale quant à l'évolution de la contrainte à la rupture avec le taux de charge.

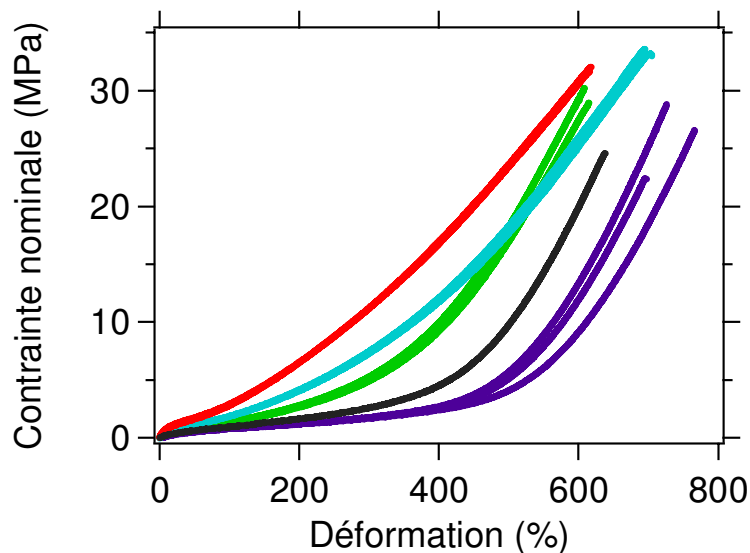


Figure VI-27 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour des éprouvettes de NRpur (violet), et de NR chargé à différents taux de silice (fraction volumique) : 2,2% (noir), 7% (vert), 13,6% (bleu), 18,25% (rouge), étirées à 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), à  $T=22^\circ\text{C}$ .

#### 4.6. Influence du précyclage

La courbe contrainte-déformation du matériau change suivant l'histoire de celui-ci. Dans cette partie nous allons donc nous intéresser à l'influence du précyclage sur l'allure des courbes à très grande déformation.

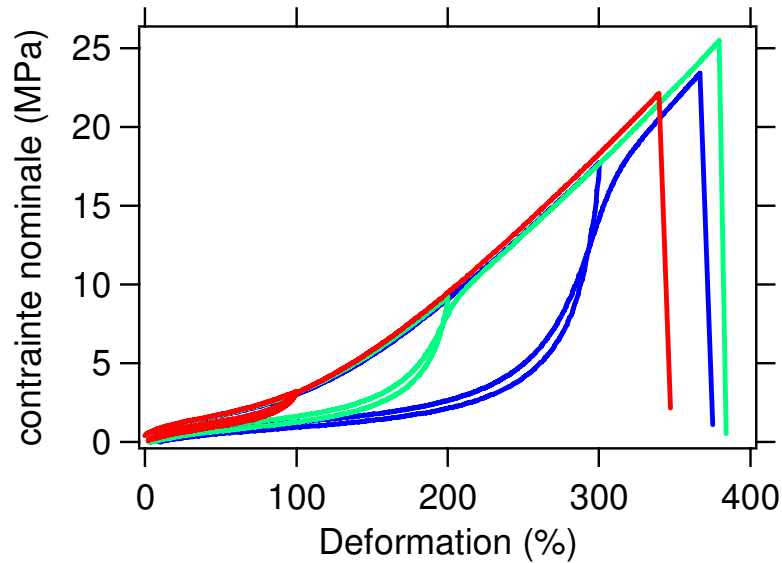


Figure VI-28 : Influence d'un précyclage sur les courbes contrainte-déformation d'un échantillon de SBR noir jusqu'à la rupture. Différentes amplitudes de cycle, 100% (rouge), 200% (vert), 300% (bleu) sont testées. Vitesse de traction : 50 mm/min, T=22°C.

La Figure VI-28 montre l'influence d'un cycle sur les propriétés ultimes d'un échantillon de SBR noir. On remarque que, quelle que soit l'amplitude de cyclage, la courbe de traction finale rejoint rapidement la courbe théorique de première traction, dès qu'est dépassée la déformation maximale atteinte au cours du cycle de précyclage. L'adoucissement généré par le précyclage n'a donc pas d'influence sur les propriétés mécaniques à plus grande déformation.

Un comportement similaire est observé pour le SBR renforcé avec de la silice (non montré).

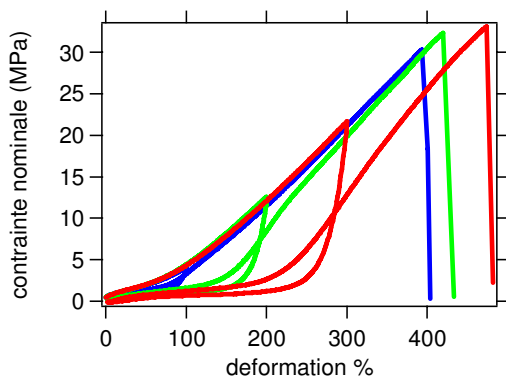


Figure VI-29 : Influence d'un précyclage sur les propriétés ultimes du NR noir. Différentes amplitudes, 100% (bleu), 200% (vert), 300% (rouge) sont testées. Vitesse de traction : 50mm/min, T=22°C.

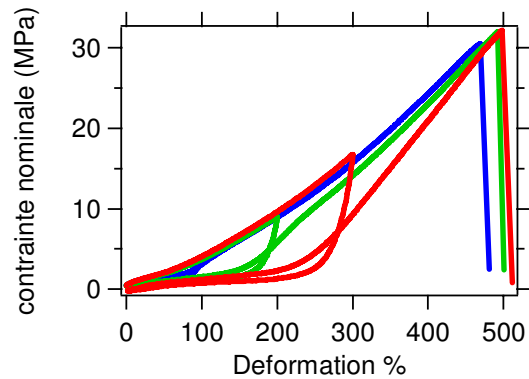


Figure VI-30 : Influence d'un précyclage sur les propriétés ultimes du NR silice-TESEPT. Différentes amplitudes, 100% (bleu), 200% (vert), 300% (rouge) sont testées. Vitesse de traction : 50mm/min, T=22°C.

La Figure VI-29 montre l'influence de l'amplitude de précyclage sur les propriétés ultimes d'un échantillon de NR noir. On remarque que la courbe de traction finale rejoint la courbe théorique de première traction à beaucoup plus grande déformation que dans le cas du SBR

noir. Elle ne la rejoint en effet que proche de la rupture, contrairement à ce qui a été observé pour le SBR renforcé. Ceci signifie que l'endommagement généré par le cyclage se fait également ressentir à grande déformation. Ainsi, il peut être observé un comportement différent selon l'amplitude du cycle. En effet, on remarque que dans le cas d'une éprouvette cyclée à 100% de déformation la courbe de traction finale est très proche de la courbe théorique de première traction. En revanche pour des amplitudes de cyclage plus grandes, la différence est plus importante. On pourrait expliquer cette différence de comportement par la présence de cristallisation induite. En effet le cyclage de l'éprouvette a pour effet de décaler de seuil de cristallisation vers des  $\lambda$  plus grands (Figure V-20). Un comportement identique est observé pour les formulations de caoutchouc naturel renforcées avec de la silice, comme visible sur la Figure VI-30.

Le précyclage modifie les propriétés mécaniques à moyenne déformation (l'allure de la courbe contrainte déformation), en diminuant la valeur de la contrainte. En revanche, il n'a que peu d'effet sur les propriétés ultimes du matériau. Les écarts observés restent dans l'écart de dispersion des mesures.

On peut se demander alors si la cinétique de recouvrance de la contrainte au delà du cycle est liée à une vitesse de traction. La Figure VI-31 montre donc l'influence de la vitesse de traction sur la recouvrance de la contrainte après précyclage. On observe que l'allure de la courbe de traction finale ne change pas beaucoup, même quand la vitesse a diminué d'un facteur 100. Cette différence de comportement est donc bien liée principalement à un endommagement du réseau de la matrice et pas seulement à une cinétique de réarrangement des chaînes ou de cristallisation.

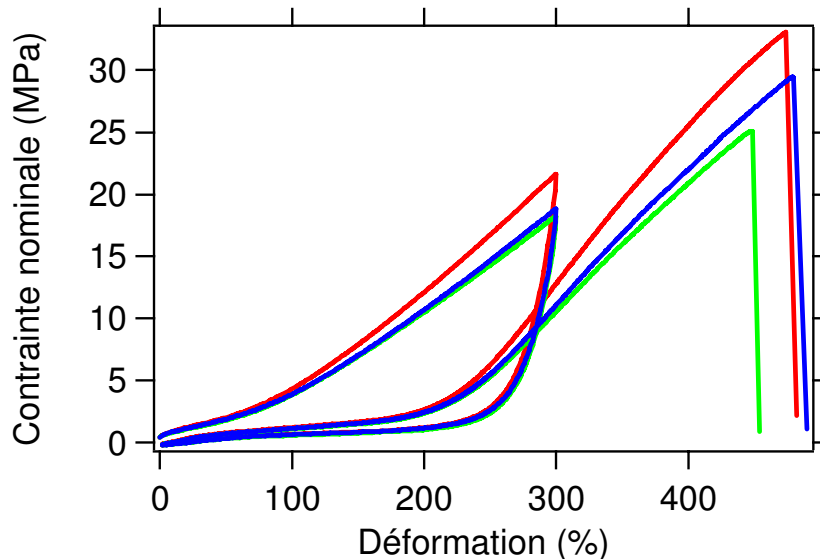


Figure VI-31 : Evolution de la reprise après cycle d'une éprouvette de NR noir étiré à différentes vitesses, 50 mm/min (rouge), 5 mm/min (bleu), et 0.5 mm/min (vert), à T=22°C.

#### 4.7. Effet de l'agent d'interface

L'interface charge-matrice est un paramètre clé, dans le renfort des élastomères. Dans le cas d'un renfort à base de silice il est possible de la modifier. La Figure VI-32 présente les courbes de traction d'une éprouvette de NR silice-*TESPT* (en présence d'un agent de couplage le *TESPT*), d'une éprouvette de NR Octéo, qui contient autant de silice que le NR

silice-TESPT mais pour laquelle l'agent de couplage est remplacé par un agent de recouvrement, et la courbe de traction du NR pur. On remarque que la courbe de charge du NR Octéo est plus proche de celle du NR pur que de celle du NR silice-TESPT. Ceci met en évidence l'importance d'un couplage covalent pour avoir de bonnes propriétés de renfort avec de la silice. Il est intéressant de noter que l'allure relative des courbes est très différente de celle des courbes de cristallisation induite pour lesquelles on observait un très faible effet de l'agent de couplage (Figure V-34).

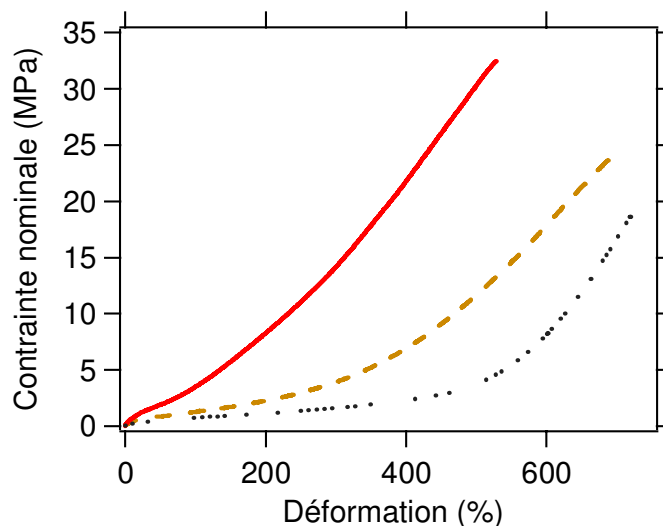


Figure VI-32 : Courbes contrainte-déformation pour des éprouvettes de NR pur (pointillé), NR Octéo (tiret), et NR silice-TESPT (ligne continue).

## 5. Propriétés ultimes

Des charges sont souvent ajoutées dans les caoutchoucs pour améliorer leurs propriétés ultimes, à savoir : la déformation, la contrainte ou l'énergie à la rupture. Ce paragraphe montre l'influence des charges sur les propriétés ultimes et l'évolution de celles-ci en fonction des paramètres extérieurs que sont la température et la vitesse de déformation

### 5.1. Effet de la température

Les températures d'usage des matériaux sont souvent différentes de la température ambiante, il convient donc de caractériser ceux-ci à différentes températures afin de pouvoir anticiper tout changement de comportement du matériau.

Pour les essais en température, une enceinte thermostatée modèle CE32 de MTS est adaptée sur la machine de traction. Avant chaque essai, les éprouvettes sont laissées au moins 30 min dans l'enceinte afin qu'elles soient à l'équilibre thermique.

La Figure VI-34 présente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température pour les différentes formulations.

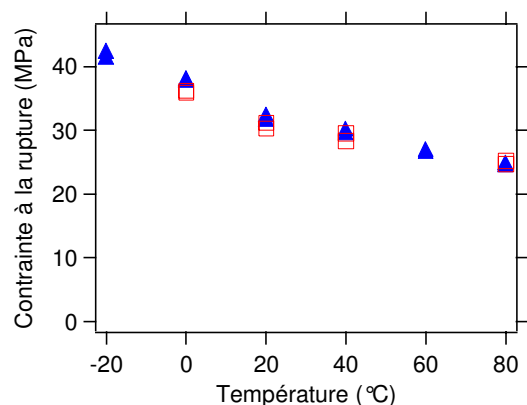


Figure VI-33 Evolution de la contrainte nominale à la rupture en fonction de la température pour le NR noir (▲) et le NR silice-TESPT (◻). La vitesse de traction est de 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

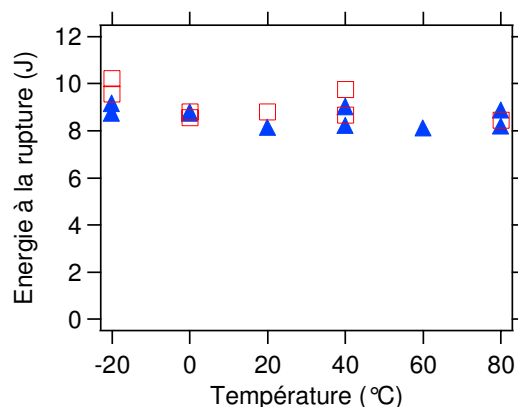


Figure VI-34 : Evolution de l'énergie à la rupture en fonction de la température pour le NR noir (▲) et le NR silice-TESPT (◻). La vitesse de traction est de 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

La contrainte à la rupture du NR silice-TESPT et celle du NR noir sont toujours très proches quelle que soit la température. Cela montre qu'il n'y a pas d'effet de la nature de la charge, ni de l'interface, sur cette gamme de température testée. On observe également que la contrainte à la rupture diminue quand la température augmente.

Malgré la diminution de la contrainte à la rupture, on observe que l'énergie à la rupture ne varie pas en fonction de la température. Cela signifie que les taux de déformation atteints sont plus importants.

### 5.2. Effet de la vitesse

La température et la vitesse sont intimement liées, quant à leur effet sur la dynamique des polymères. Il paraît donc tout aussi indispensable d'étudier l'influence de la vitesse de sollicitation sur les propriétés ultimes des matériaux, pour caractériser ces derniers de manière plus approfondie. La Figure VI-35 présente les contraintes à la rupture des différents matériaux à différentes vitesses de traction.

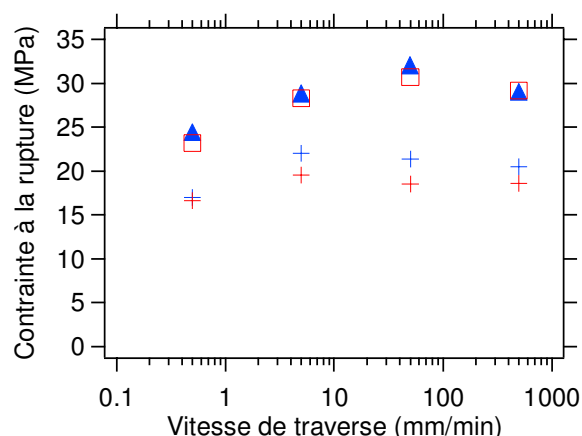


Figure VI-35 : Evolution de la contrainte nominale à la rupture en fonction de la vitesse de traction pour les différentes formulations de référence : NR silice-TESPT (□), NR noir de carbone (▲), SBR silice (+), et SBR noir de carbone (+), à T=22°C.

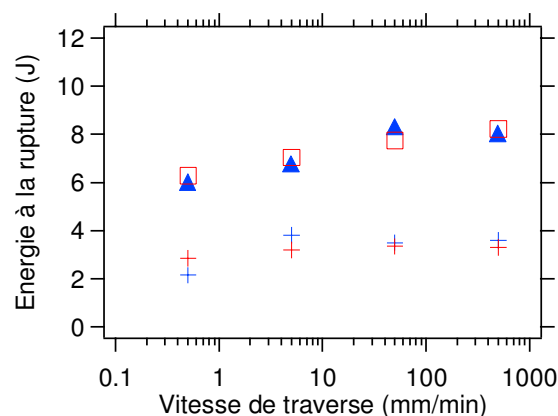


Figure VI-36 Evolution de l'énergie à la rupture en fonction de la vitesse de traction pour les différentes formulations de référence : NR silice-TESPT (□), NR noir de carbone (▲), SBR silice (+), et SBR noir de carbone (+), à T=22°C

Encore une fois, le comportement des matériaux varie beaucoup en fonction de la matrice. En effet, dans le cas d'une matrice de caoutchouc naturel, la contrainte à la rupture augmente avec la vitesse de traction. En revanche, dans le cas d'une matrice de caoutchouc synthétique, la contrainte à la rupture dépend peu de la vitesse de sollicitation du matériau.

William, Landau et Ferry [2] ont montré qu'il existait une équivalence entre la température et la vitesse de sollicitation. Cette équivalence se formalise par l'équation WLF :

$$\log(a_T) = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (\text{eq. VI-1})$$

Elle traduit le fait qu'il est équivalent du point de vue du comportement mécanique du matériau, d'augmenter la température de l'expérience ou de diminuer la vitesse de sollicitation du matériau. Ainsi la diminution de contrainte à la rupture quand la température augmente est bien cohérente avec la diminution de la contrainte à la rupture quand la vitesse de traction diminue. Les résultats obtenus ici sont bien qualitativement en accord avec la théorie WLF.

En revanche, on remarque sur la Figure VI-36 que l'énergie à la rupture dépend de la vitesse de sollicitation. Cette variation est d'autant plus surprenante que l'énergie à la rupture est indépendante de la température (Figure VI-34). Or d'après le principe WLF il ne devrait donc pas y avoir de variation avec la vitesse de sollicitation. Ces considérations indiquent que l'énergie nécessaire à la rupture d'une éprouvette n'est pas liée à la mobilité des chaînes de polymères.



## **6. Conclusion.**

L'ajout de charge dans les élastomères testés ici, a pour effet de modifier leurs propriétés mécaniques, mais pas leurs températures de transition vitreuse. Au cours de cette étude, nous avons montré que les systèmes de renforts à base de silice et de noir de carbone ont des propriétés très proches sur toutes les échelles de déformation.

Cependant, l'effet Payne est légèrement plus important dans un matériau renforcé avec de la silice que du noir de carbone et est plus marqué dans le cas d'une matrice de caoutchouc naturel.

A moyenne déformation, nous avons pu mettre en évidence que la capacité d'un matériau à dissiper de l'énergie augmente avec  $\lambda$ , indépendamment du type de charge. La cristallisation induite est le mécanisme responsable de la grande dissipation d'énergie observée dans les échantillons de caoutchouc naturel.

Enfin, ce travail confirme que l'ajout de charge augmente de manière substantielle la contrainte et l'énergie à la rupture, cette dernière étant indépendante de la température de l'éprouvette mais variant avec la vitesse de sollicitation.

Références bibliographiques

1. J.A.C HARWOOD and A.R.PAYNE Hysteresis and strength of rubbers, *journal of applied polymer science*, 1968, vol 12, p.889 - 901
2. J.D.Ferry, Viscoelastic properties of polymers,



## **VII. Propagation de fissure**

<b><i>Propagation de fissure</i></b> .....	<b>153</b>
<b>1. Introduction</b> .....	<b>155</b>
<b>2. Protocole expérimental</b> .....	<b>155</b>
2.1. Création de l'entaille .....	155
2.2. Essais de traction.....	156
<b>3. Rôle des charges et de la matrice caoutchoutique</b> .....	<b>158</b>
<b>4. Influence de la température</b> .....	<b>163</b>
<b>5. Influence de la vitesse de déformation</b> .....	<b>166</b>
<b>6. Description de la propagation</b> .....	<b>169</b>
6.1. La propagation stable .....	169
6.2. La propagation instable .....	170
<b>7. Description du faciès de rupture</b> .....	<b>171</b>
<b>8. Protocole expérimental de caractérisation des rotations</b> .....	<b>172</b>
8.1. Suivi vidéo de la propagation .....	172
8.2. Observation au Microscope électronique à balayage (MEB).....	173
8.3. Mesure de la longueur des rotations .....	173
<b>9. Suivi de la propagation des rotations</b> .....	<b>174</b>
9.1. Apparition des rotations .....	174
9.2. Influence d'une grande rotation sur la courbe de charge .....	177
<b>10. Caractérisation microscopique in situ du fond d'entaille</b> .....	<b>182</b>
10.1. Protocole d'observation.....	182
10.2. Description du fond d'entaille .....	182
10.3. Propagation in situ d'une rotation.....	185
10.4. Observation en avant de la fissure .....	186
<b>11. Caractérisation des rotations</b> .....	<b>188</b>
11.1. Description <i>post mortem</i> des rotations .....	188
11.2. Taille caractéristique des rotations.....	189
11.3. Lien entre la longueur des rotations et les propriétés ultimes ?.....	190
<b>12. L'origine des rotations</b> .....	<b>192</b>
12.1. Influence du taux de charge.....	192
12.2. Influence de l'interface charge matrice .....	193
12.3. Mise en évidence du rôle de l'anisotropie.....	194
<b>13. Discussion</b> .....	<b>196</b>
<b>14. Conclusion</b> .....	<b>198</b>

### **1. Introduction**

La propagation de fissure a suscité l'intérêt d'un grand nombre d'auteurs, ce qui a permis de définir des outils permettant de l'étudier, et de caractériser les différents modes de propagation (voir chapitre 2). L'étude de la propagation de fissure dans le caoutchouc naturel renforcé a montré que dans un certain domaine d'étude, des instabilités de propagation (rotations, *stick-slips*, etc..) apparaissaient. L'influence de différents paramètres a été étudiée, mais les mécanismes microscopiques restent mal connus: en particulier le lien entre les instabilités (rotations) et les propriétés ultimes n'a que peu été étudié. C'est l'approche que nous avons adoptée: étudier le lien entre la présence des rotations et l'amélioration des propriétés de résistance à la propagation de fissure. La taille de défauts critique engendrant la propagation de fissure, est un paramètre clef pour pouvoir prédire la durée de vie des matériaux. C'est la raison pour laquelle l'influence de la profondeur de l'entaille sur les propriétés ultimes a été étudiée.

Durant son utilisation, le pneu s'auto chauffe. Sa température peut atteindre 80°C. Afin de pouvoir donner des résultats cohérents avec les conditions de fonctionnement d'un pneu, application à laquelle sont destinés nos matériaux d'étude, nous avons étudié l'influence de la température sur les propriétés de résistance à la propagation de fissure.

Dans une première partie, nous étudierons de manière macroscopique la propagation de fissure dans les caoutchoucs renforcés. Puis, dans une seconde partie, nous essayerons de caractériser les rotations et de relier leurs dimensions aux propriétés du matériau.

### **2. Protocole expérimental**

#### **2.1. Création de l'entaille**

Les entailles sont faites à l'aide d'une entailleuse, présentée Figure VII-1, spécialement développée à cet effet au laboratoire. Les éprouvettes utilisées sont des bandes de 12mm de large, 75mm de long et 2mm d'épaisseur, découpées à l'emporte-pièce dans les plaques vulcanisées de caoutchouc. L'éprouvette est placée dans l'*entailleuse*, dans le caddie prévu à cet effet. Une lame de cutter est montée sur une guillotine. Afin de faciliter la pénétration, le fil de la lame est lubrifié à l'aide de savon. La lame de cutter est changée toutes les 10 entailles environ. Des plots permettant de contrôler la profondeur de pénétration de la lame du cutter sont placés sur les butées. Ceux-ci permettent d'obtenir une profondeur de pénétration comprise entre 1 et 6 mm. La guillotine est ensuite abaissée rapidement à la main. La taille de l'entaille, qui varie selon les éprouvettes, est systématiquement mesurée à l'aide d'un système optique.

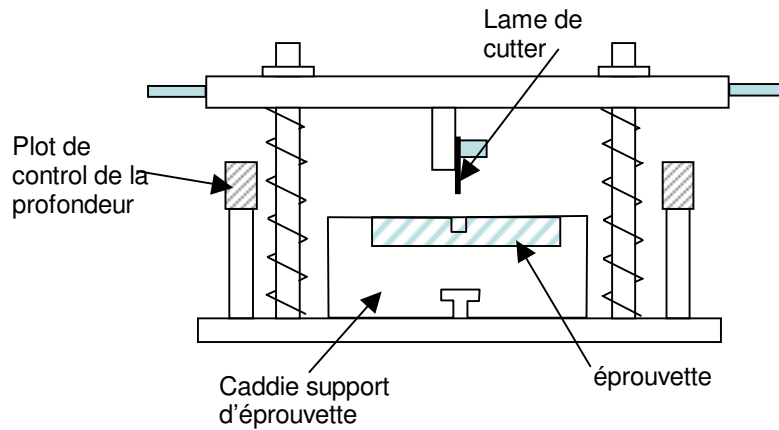


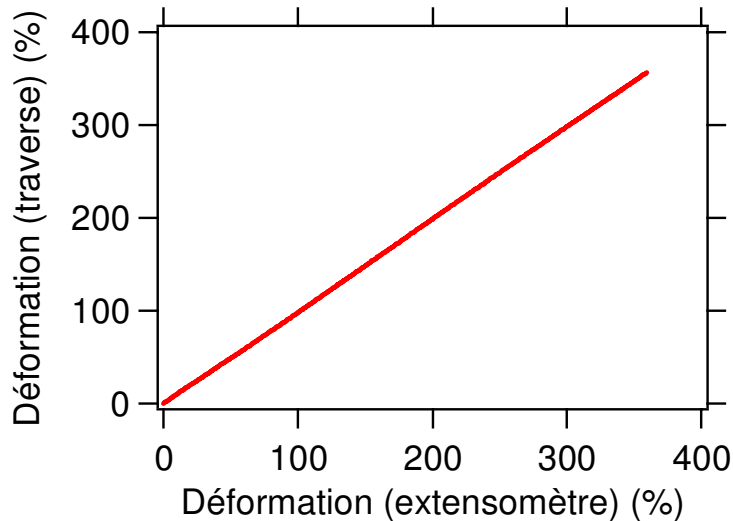
Figure VII-1 : Schéma de l'outil de découpe des entailles.

La mesure de la profondeur d'entaille se fait à l'aide d'une lunette, montée sur deux platines de déplacement. La platine selon l'axe  $Ox$  est instrumentée. Une extrémité de l'entaille est pointée à l'aide du réticule de la lunette. Puis la lunette est déplacée le long de l'entaille jusqu'à atteindre son autre extrémité, la taille de l'entaille est alors donnée par la platine de déplacement.

### 2.2. Essais de traction

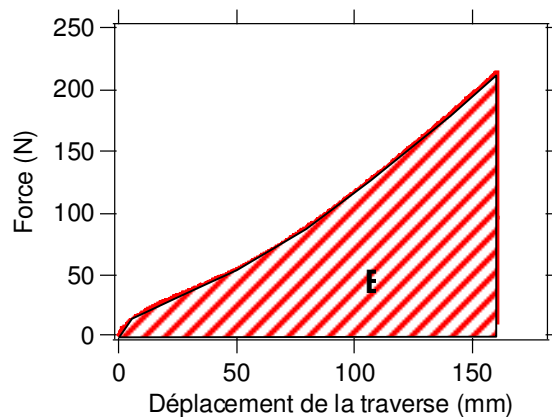
Les essais de traction se font sur une machine de traction, modèle 1/Me de MTS, équipée de mors à cylindre auto-serrant. Dans le cas de l'étude de la propagation de fissure, les rapports d'étirement et valeurs d'énergie sont calculés à partir du déplacement de la traverse (Figure VII-3). Le déplacement de la traverse fausse un petit peu la mesure de l'étirement global de l'éprouvette : au cours de l'essai, les cylindres des mors vont tourner afin d'augmenter la force de maintien de l'éprouvette augmentant ainsi la longueur total de l'éprouvette. Cependant l'erreur de mesure dans le cas d'une éprouvette non entaillée est seulement de 1% à 350% de déformation comme cela est visible sur la Figure VII-2.

La présence d'instabilités de propagation fausse la mesure de l'extensomètre, qui est une mesure locale : ces instabilités pouvant entraîner une des deux pinces de l'extensomètre au cours de leurs propagations.



**Figure VII-2 : Comparaison des mesures de déformation à partir de l'extensomètre et du déplacement de la traverse, pour une éprouvette de SBR chargé, en forme de bande.**

Avant chaque essai, une pré-contrainte de 0,05 MPa est appliquée à l'éprouvette. La déformation initiale de l'éprouvette qui en résulte, a été mesurée et est de l'ordre de 1%. (pour un module de 3-4 MPa). La vitesse de traction de l'éprouvette varie selon les essais.



**Figure VII-3 : Calcul de l'énergie à la rupture pour une éprouvette de NR silice-*TESPT* entaillée.**

Dans ce chapitre, la grandeur caractéristique privilégiée pour décrire la rupture des échantillons est l'énergie mécanique  $E$  fournie au matériau, calculée comme l'intégrale de la courbe calculée Figure VII-3. Elle prend en compte à la fois la contrainte et la déformation à la rupture. Toutes les éprouvettes ont le même volume ( $V = 1,44 \cdot 10^{-6} \text{m}^3$ ).

La température est un paramètre important. Pour la faire varier, une étuve, modèle CE32 de MTS, est adaptée sur la machine de traction MTS. La température au sein de l'étuve n'est pas parfaitement homogène ; c'est pourquoi la sonde de température à partir de laquelle le moteur Eurotherme de l'étuve régule la température est placée à proximité des éprouvettes. La température de l'étuve est régulée à l'aide d'un flux d'azote liquide, et d'un flux d'air chaud. Les éprouvettes sont thermostatées dans l'étuve au moins 30 minutes avant l'expérience. Afin de pouvoir discriminer les différents effets, on travaille avec une seule profondeur d'entaille, 2mm, et deux vitesses de traction, 5 et 500mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$  et  $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ ).



### 3. Rôle des charges et de la matrice caoutchoutique

Sur des échantillons où la déformation est uniforme macroscopiquement, la rupture est gouvernée par un défaut microscopique non contrôlé. On crée donc ici un défaut macroscopique (entaille) de taille contrôlée, qui va localiser le point de rupture.

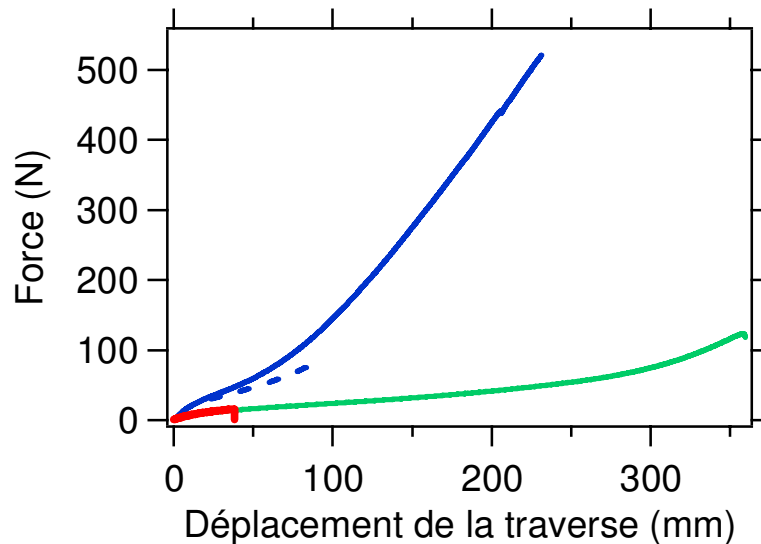


Figure VII-4 : Evolution de la force en fonction du déplacement de la traverse pour des éprouvettes de NR noir (ligne continue), de SBR noir (pointillé), de NR pur (ligne continue verte), et de SBR pur (rouge) entaillées à 2mm. La vitesse de déplacement de la traverse est de 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).  $T=22^\circ\text{C}$   
 $\Phi_{\text{charge}}=18,25\%$

La Figure VII-4 compare des courbes de traction obtenues pour une éprouvette de NR noir et pour une éprouvette de SBR noir. Bien que les deux échantillons aient été formulés avec des taux de charge identiques (18,25%) et que le taux de CBS ait été ajusté afin d'avoir une dureté très proche (50SHA), les courbes de traction sont très différentes. Elles ont un comportement identique à celui des éprouvettes non entaillées, et diffèrent dès 30% de déformation environ. On remarque également que la force et la déformation à la rupture sont beaucoup plus faibles dans le cas du SBR noir. Les courbes d'éprouvettes de matériaux purs sont également reportées sur la Figure VII-4.

On étudie maintenant les propriétés ultimes en fonction de la profondeur d'entaille dans les différents matériaux. La Figure VII-5 compare l'énergie à la rupture des éprouvettes de caoutchouc naturel renforcé avec de la silice ou du noir de carbone (ayant une fraction volumique de charge de 18,25%), avec le caoutchouc naturel non renforcé. Comme on pouvait s'y attendre, plus le défaut initial est important, plus l'énergie de rupture est faible. Par ailleurs, on constate qu'en présence de charge les énergies à la rupture sont en moyenne bien plus grandes que dans le matériau non renforcé, quelle que soit la profondeur du défaut initial. La présence de charges améliore donc statistiquement la résistance à la propagation de fissure. On observe également sur la Figure VII-5 une grande dispersion des énergies à la rupture des échantillons de NR renforcé. Cette grande variabilité des résultats n'est observée que dans les échantillons de NR renforcé. Nous reviendrons plus loin sur cette grande variabilité des résultats (VII-11.3). Cette dispersion en présence d'un défaut contrôlé est plus

grande que dans les échantillons non entaillés (figures VI-33 à VI-36), alors qu'on attendrait l'inverse.

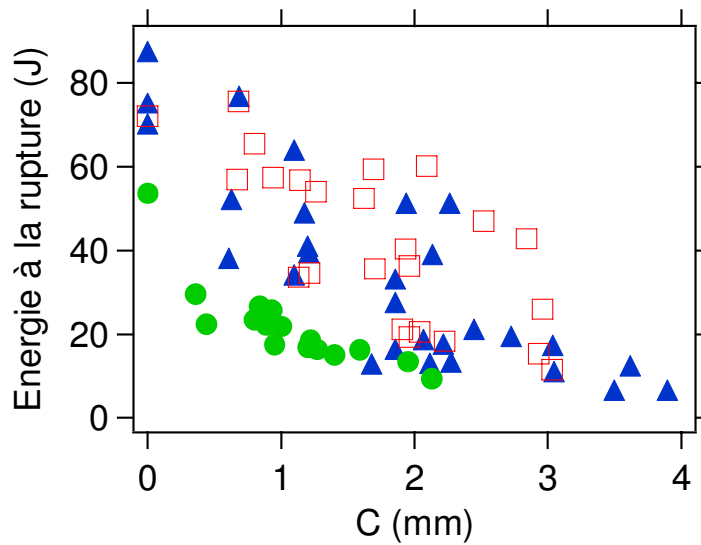


Figure VII-5 : Energie à la rupture en fonction de la profondeur d'entaille pour le NR silice-TESPT (□), NR noir de carbone (▲) et NR pur (●).  $T=22^{\circ}\text{C}$   $\Phi_{\text{charge}}=18,25\%$

Le matériau possède deux composantes principales : les charges et la matrice. Après avoir constaté le rôle des charges sur la résistance à la propagation de fissure, on s'intéresse à l'influence de la matrice de caoutchouc utilisée. La Figure VII-6 compare l'énergie à la rupture de matériaux renforcés, mais utilisant deux matrices différentes. Plusieurs différences de comportement sont observées entre les matériaux.

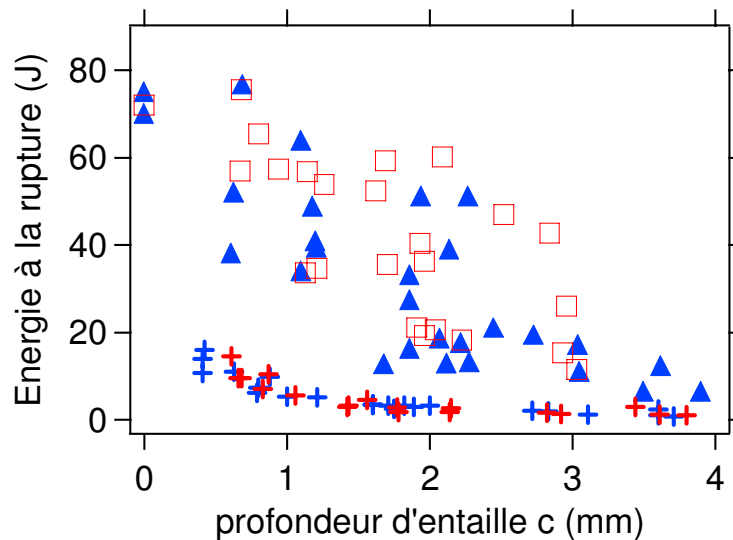


Figure VII-6 : Evolution de l'énergie à la rupture en fonction de la profondeur d'entaille pour deux matrices différentes, le NR silice-TESPT (□) et noir (▲) et la SBR silice (+) et noir (+).  $T=22^{\circ}\text{C}$   $\Phi_{\text{charge}}=18,25\%$ .

Le type de matrice influe fortement sur les propriétés de résistance à la propagation de fissure. Le caoutchouc naturel renforcé est bien plus performant que le SBR, pour des entailles de

taille inférieure à 3mm (Figure VII-6). Un facteur 10 peut être observé entre les énergies à la rupture des matériaux renforcés ayant une matrice de caoutchouc naturel et ceux ayant une matrice de SBR. Pour des profondeurs de l'ordre de 4mm, on remarque que les énergies à la rupture ont tendance à se rapprocher pour les deux types de matrice. Cela peut être lié aux effets de bord. En effet, la taille de l'entaille initiale devient supérieure au tiers de la largeur totale de l'éprouvette.

On note également que la dispersion des données est beaucoup plus faible dans les matrices de SBR que dans les matrices de NR.

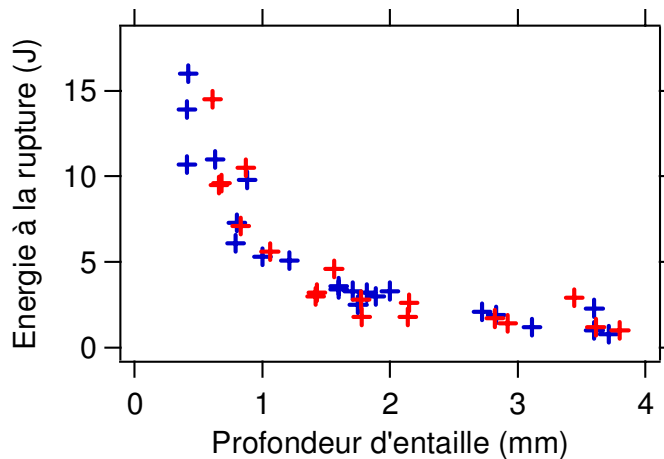


Figure VII-7 : Evolution de l'énergie à la rupture en fonction de la profondeur d'entaille pour des éprouvettes de SBR silice (+) et de SBR noir (+).

Il est également intéressant de noter que dans le cas du NR renforcé, on observe des instabilités de propagation, conduisant à des profils d'entaille après rupture complexes. Le caoutchouc naturel pur et les SBR chargés, qui ont des contraintes à la rupture plus faibles, conduisent en revanche à des profils de propagation de fissure, après rupture, relativement simple (tout droit).

Ces deux observations nous permettent de supposer que l'augmentation des propriétés ultimes est soit liée à la présence des instabilités de propagation (ce point sera développé dans le paragraphe 11), soit liée à une augmentation des propriétés intrinsèques comme l'énergie de déchirure  $\Gamma$  du matériau.

**Approche énergétique de la rupture.**

Soit une éprouvette de caoutchouc, étirée à un rapport d'étirement  $\lambda$ . Supposons que l'on crée dans cette éprouvette une entaille de longueur  $c$ . La variation d'énergie entre l'état non entaillé et l'état entaillé, dans le cas où  $L \gg h$ , vaut :

$$\Delta E = e\Gamma c - \alpha Wec^2 \quad (\text{eq. VII-1})$$

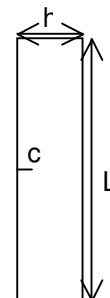


Figure VII-8 : Schéma d'une éprouvette entaillée

où  $\alpha$  est un facteur dépendant du rapport  $c/h$ ,  $\Gamma$  est l'énergie de déchirure (*Tearing energy*),  $W$  la densité d'énergie élastique, et  $e$  l'épaisseur de l'éprouvette (à l'état relaxé). La première contribution  $\Gamma c$  est liée à l'énergie nécessaire à la création de la surface de l'entaille, et la seconde  $\alpha W c^2$  est liée à l'énergie élastique qui est relaxée, à proximité de l'entaille comme indiqué Figure VII-10. Lake *et al* [7,8] ont montré qu'en toute rigueur dans cette géométrie le taux de restitution d'énergie varie en  $W/\sqrt{\lambda}$ , c'est à dire  $\alpha = \pi/\sqrt{\lambda}$ .

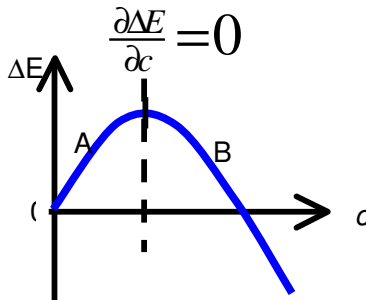


Figure VII-9 : Evolution de la variation d'énergie en fonction de la profondeur d'entaille pour une elongation donnée.

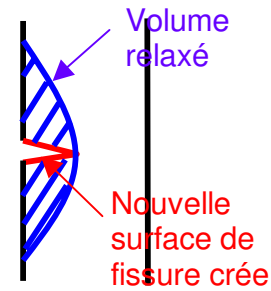


Figure VII-10 : Schéma des dépenses énergétiques pour la création d'une entaille.

La Figure VII-9 montre l'évolution de la variation d'énergie du matériau en fonction de la profondeur d'entaille à contrainte extérieure imposée. On distingue sur la courbe deux régimes. Dans le régime A, une augmentation de la profondeur d'entaille nécessite un apport supplémentaire d'énergie. Dans ce régime, l'entaille ne se propagera pas spontanément. Dans le régime B, une augmentation de la taille de l'entaille induit une diminution de l'énergie, la fissure est donc instable vis-à-vis de la propagation, ce qui conduit à la rupture de l'éprouvette. On peut donc définir un seuil de propagation par :

$$\left. \frac{1}{e} \frac{\partial \Delta E}{\partial c} \right|_{\lambda} = 0 \quad (\text{eq. VII-2})$$

La densité d'énergie élastique nécessaire à la propagation instable d'une fissure de longueur  $c$ , donc à la rupture de l'échantillon est donc :

$$W_b = \frac{\Gamma}{2\alpha c} \quad (\text{eq. VII-3})$$

Ce qui conduirait à la relation

$$\frac{W_b}{\sqrt{\lambda_b}} = \frac{\Gamma}{2\pi c} \quad (\text{eq. VII-4})$$

Sur la plage de profondeur d'entaille testée, l'allongement à la rupture  $\lambda_b$  varie seulement entre 7 et 8 ; il en résulte que les densités à la rupture seront toutes divisées par un nombre proche de 2,6. La Figure VII-11 compare les densités d'énergie à la rupture avec le ratio densité d'énergie à la rupture divisée par le  $\lambda$  à la rupture. On observe que dans les deux cas l'énergie à la rupture varie en  $c^{-1}$ .

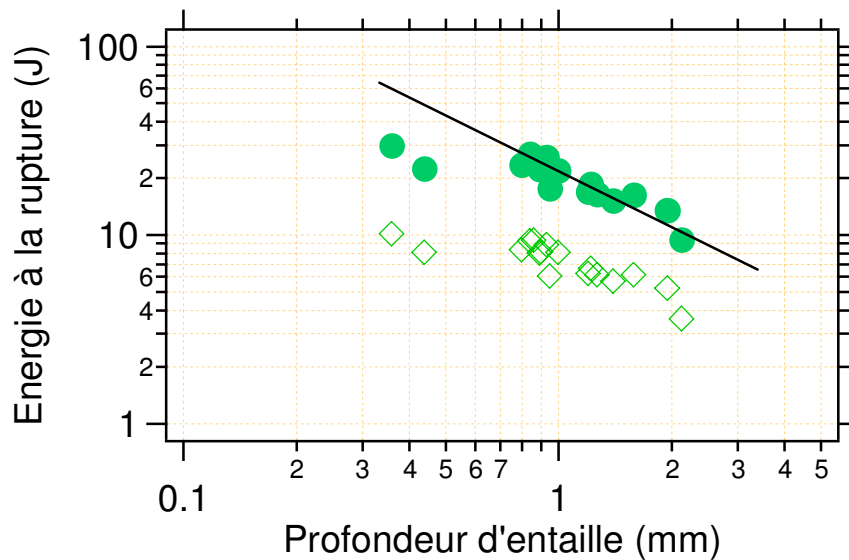


Figure VII-11 : Comparaison de l'évolution de l'énergie à la rupture  $W_b$  (●) et du rapport énergie à la rupture sur l'allongement à la rupture  $W_b / \sqrt{\lambda}$  (◇) du NR pur avec la profondeur d'entaille.

En prenant comme valeur de  $\Gamma$ , l'ordre de grandeur communément mesurée dans la littérature[1-3], à savoir  $10^4 \text{ Jm}^{-2}$ , on peut tracer la valeur théorique de l'énergie de rupture en fonction de la profondeur d'entaille  $c$ . La Figure VII-12 superpose l'énergie de rupture estimée ( $W_b \mathcal{V}$ , avec  $\mathcal{V}$  le volume initial de l'éprouvette) avec les données expérimentales. On remarque que l'énergie estimée donne un ordre de grandeur correct pour les valeurs des énergies de rupture du caoutchouc naturel pur (courbe verte). En revanche une telle estimation ne permet pas d'interpréter les résultats obtenus dans le cadre du caoutchouc naturel renforcé. Une augmentation de la valeur de l'énergie de déchirure (d'un facteur 1,5 sur la Figure VII-12) permet de décaler vers les plus hautes énergies la courbe, mais elle ne permet pas d'ajuster l'ensemble des points.

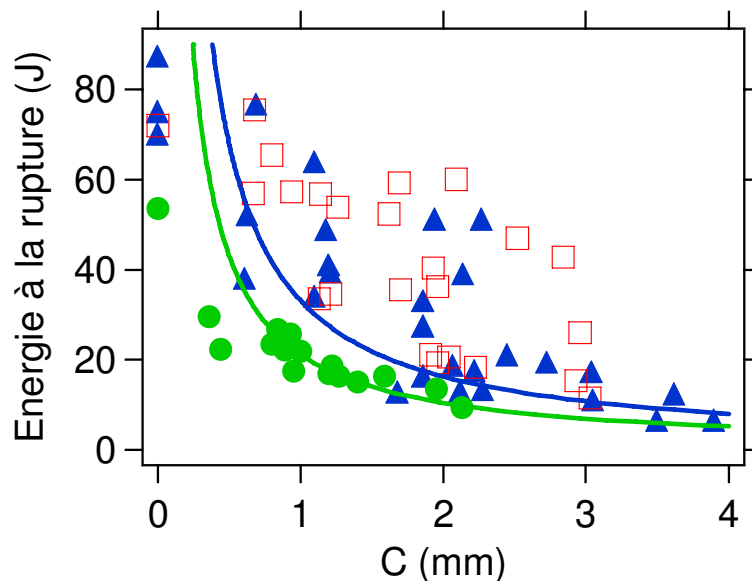


Figure VII-12 : Superposition des courbes théoriques sur les données expérimentales d'énergie à la rupture en fonction de la profondeur d'entaille pour le NR silice-TESPT (□), NR noir de carbone (▲) et NR pur (●).

La loi de comportement (eq. VII-3) diverge pour des profondeurs d'entaille très faibles. On peut donc être tenté d'introduire, comme proposé par Hamed[4-6], une profondeur d'entaille critique, en dessous de laquelle la relation ci-dessus n'est plus valable. Il n'est pas évident de déterminer la signification physique de cette longueur d'entaille critique. On peut raisonnablement penser que c'est la profondeur d'entaille à partir de laquelle l'ensemble de l'éprouvette cristallise avant que la fissure n'ait eu le temps de se propager. C'est l'argument utilisé par Hamed[5,6] pour expliquer la taille critique de l'entaille qu'il observe. Nous observons également une taille critique de l'ordre du millimètre, en dessous de laquelle la relation (eq. VII-3) n'est plus vérifiée. Mais la même question se pose dans le SBR qui ne cristallise pas. Et de toute façon, pour le NR pur, on est au de la du seuil de cristallisation en volume pour tous les points indiqués sur la Figure VII-12

Il aurait été également intéressant d'étudier les profondeurs d'entaille plus faibles, pour mieux définir la loi de comportement du matériau en présence d'une entaille. Cependant, le montage expérimental utilisé ici pour faire des entailles ne permet pas de faire des entailles inférieures à 0,5 mm. En effet le caoutchouc étant souple, il a tendance à fléchir sous l'action de la lame de cutter, ne permettant pas de régler très précisément la profondeur d'entaille. De plus lorsque des entailles de faible taille ont été faites, la profondeur de l'entaille n'était pas constante sur l'épaisseur de l'éprouvette.

#### 4. Influence de la température

On étudie ici l'effet de la température. On travaille avec une seule profondeur d'entaille, 2mm, et deux vitesses de traction, 5 et 500mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

La Figure VII-13 présente les courbes contraintes déformations d'éprouvettes de NR noir entaillées à 2mm et étirées à 500mm/min à différentes températures. A un rapport d'étirement donné, la contrainte diminue avec la température. Ces observations sont en accord avec la diminution du module avec la température mesurée au chapitre précédent. En ce qui concerne la rupture, la température influe à la fois sur la contrainte à la rupture et sur la déformation à la rupture.

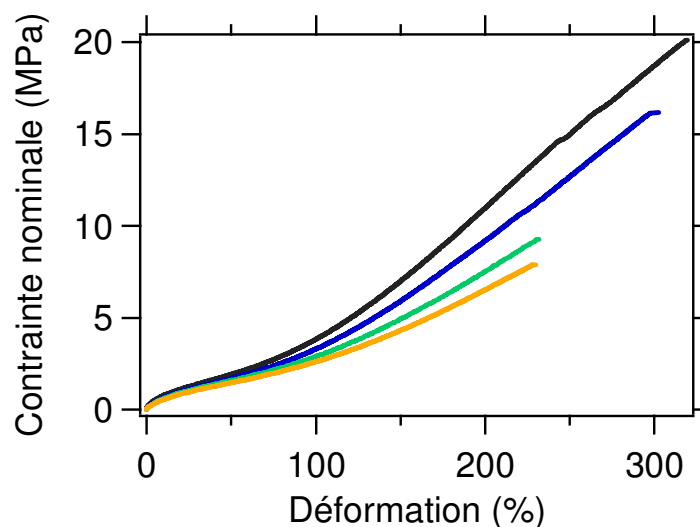


Figure VII-13 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes de NR noir entaillées à 2mm, étirées à 500mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) à différentes températures : 0°C (noir), 10°C (bleu), 40°C (vert), 60°C (orange)

La Figure VII-14 présente les énergies à la rupture mesurées pour des éprouvettes de NR silice-TESPT et pour des éprouvettes de NR noir de carbone. Encore une fois, le comportement des deux matériaux est très proche, avec toutefois toujours une énergie à la rupture légèrement supérieure en moyenne pour le NR chargé avec de la silice. L'énergie à la rupture diminue quand la température augmente. Au delà de 20°C, l'énergie à la rupture évolue assez peu avec la température. Cela peut être lié au fait qu'on se situe suffisamment loin de la Tg.

La présence d'une entaille modifie l'évolution de l'énergie à la rupture en fonction de la température. En effet, dans le cas d'un matériau non entaillé, l'énergie à la rupture ne dépendait pas de la température (Figure VI-34). Ces observations mettent en évidence la distinction qui existe entre les deux étapes de la rupture : la phase d'initiation du défaut (ou de l'entaille), et l'étape de propagation. Dans le cas d'un matériau non entaillé, la rupture est contrôlée par l'étape d'initiation de la fissure. Cette étape semble donc indépendante de la température. En revanche dans un matériau entaillé, c'est la propagation de la fissure qui régit les propriétés ultimes. Celle ci varie donc avec la température.

Par ailleurs la dispersion des points est plus faible dans le cas des éprouvettes non entaillées, ce qui est inattendue, car le défaut à l'origine de la rupture n'est pas contrôlé. La dispersion des données, en présence d'une entaille, est encore une fois liée à la présence des rotations. Ce point sera discuté plus loin. Enfin, on observe que la dispersion des points augmente quand la température décroît.

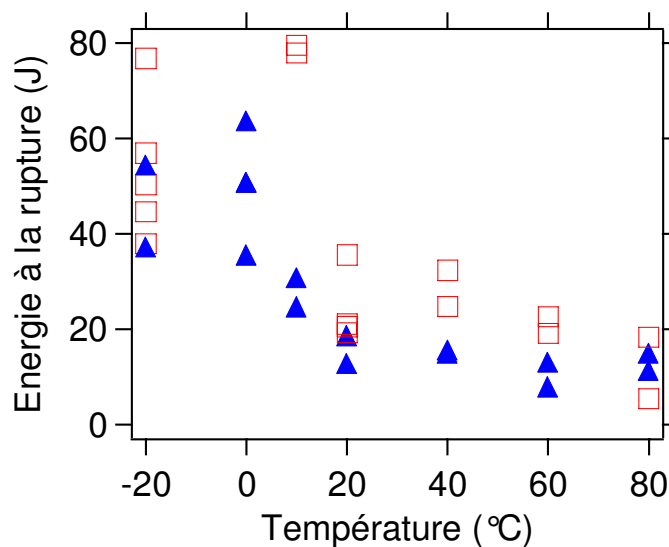


Figure VII-14 : Evolution de l'énergie à la rupture d'une éprouvette de NR silice-TESPT ( $\square$ ), et de NR noir de carbone ( $\blacktriangle$ ), entaillée à 2mm avec la température, à 500 mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

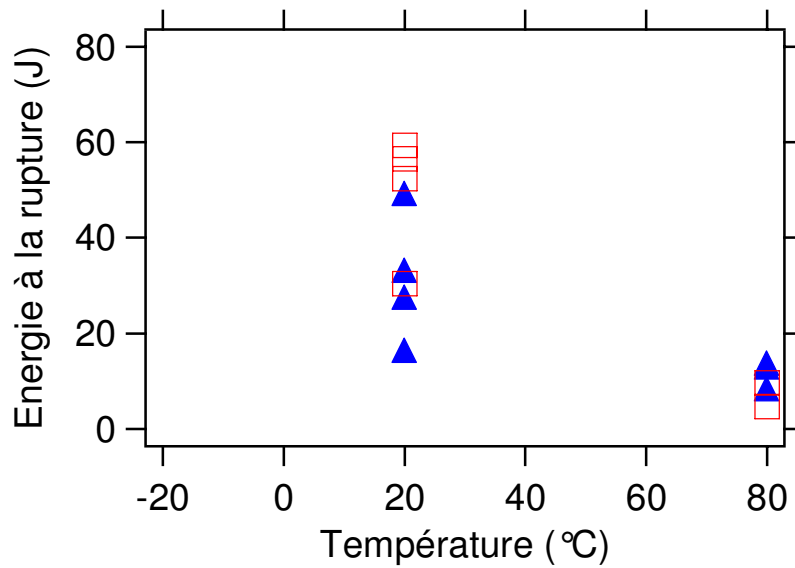


Figure VII-15 : Evolution de l'énergie à la rupture d'une éprouvette de NR silice-TESPT (□), et de NR noir de carbone (▲), entaillée à 2mm avec la température, à 50 mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4.10^{-2} s^{-1}$ ).

La Figure VII-15 montre l'évolution de l'énergie à la rupture en fonction de la température pour une vitesse de traction de 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4.10^{-2} s^{-1}$ ). Malgré le petit nombre de points, il semblerait que l'énergie à la rupture diminue également avec la température à plus faible vitesse.

La Figure VII-16 montre l'évolution de l'énergie à la rupture à une vitesse encore plus faible, 5mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4.10^{-3} s^{-1}$ ). La tendance est la même.

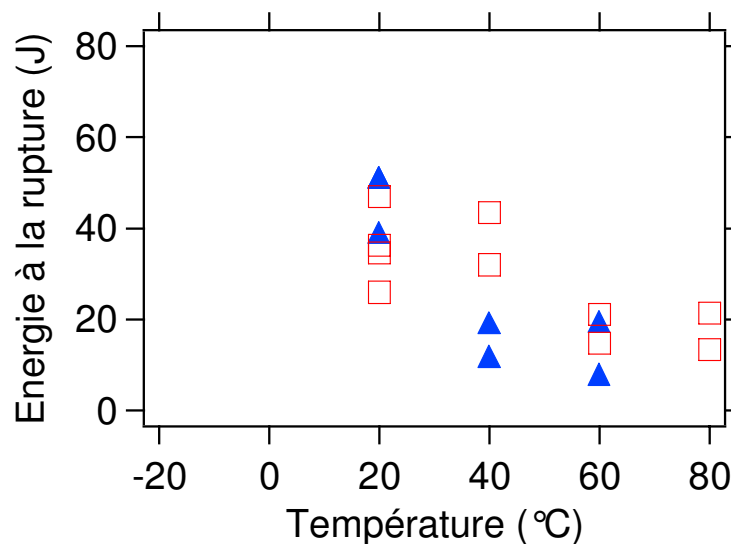


Figure VII-16 : Evolution de l'énergie à la rupture d'une éprouvette de NR silice-TESPT (□), et de NR noir de carbone (▲), entaillée à 2mm avec la température, à 5mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4.10^{-3} s^{-1}$ ).

A basse température, on observe de grandes variations de température entre le bas et le haut de l'étuve. En conséquence il n'a pas été possible de faire des essais à basse température pour



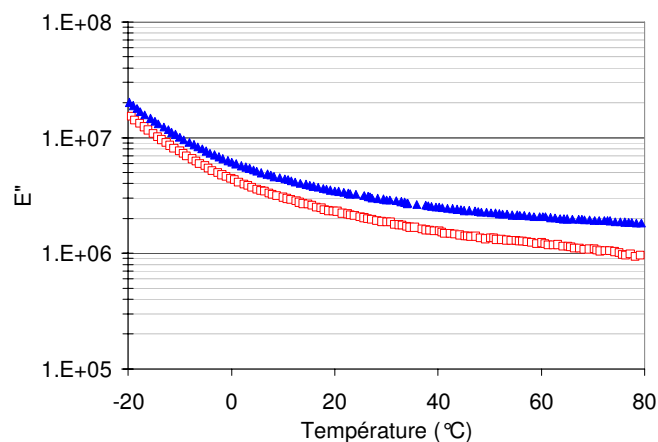
des faibles vitesses de traction. En effet la durée de l'essai, de l'ordre de 20 min est suffisante pour que la température de l'éprouvette varie en fonction de sa place dans l'étuve.

L'énergie à la rupture diminue donc avec  $T$  entre 0 et 80°C quelle que soit la vitesse de sollicitation. Pour une entaille de longueur donnée, l'énergie à la rupture que nous mesurons ( $W$  ou  $W_b$ ) est proportionnelle à l'énergie de déchirure (notée ici  $\Gamma$ ), dans le cadre du modèle que nous avons adopté pour décrire les courbes  $W_b(c)$  (voir eq VII-3).

Or, l'énergie de déchirure est souvent reliée à la dissipation d'énergie dans le matériau [2] ). Cette interprétation rend compte notamment de la variation très importante de l'énergie de déchirure avec la vitesse de propagation de l'entaille [3]

L'énergie dissipée dépend du module de perte  $E''$ , qui dépend de la température.

Il est donc intéressant de comparer la variation en température de l'énergie à la rupture (figure VII-15) à la variation en température de  $E''$ , montrée sur la Figure VII-17.



**Figure VII-17 : Evolution de  $E''$  (mesuré dans le régime linéaire) pour les éprouvettes de NR silice-SESPT (□) et de NR noir (▲) entre -20 et 80°C (valeurs expérimentales).**

Entre 0°C et 80°C, on observe une diminution de  $E''$  d'un facteur 4 à 5 pour un échantillon de NR noir, ce qui est effectivement comparable à la diminution de l'énergie à la rupture mesurée. Cependant, ce rapprochement doit être nuancé, dans la mesure où on est ici (mesure de l'énergie de déchirure) dans un régime de grande déformation, alors que  $E''$  est mesuré dans le régime linéaire.

D'autre part, cela ne permet pas d'expliquer les variations d'énergie à la rupture entre -20°C et 0°C. Sur cette gamme de température, un autre phénomène doit intervenir. Peut être invoquée alors la cristallisation induite, qui se produit de manière très précoce et domine à ces températures tous les mécanismes de propagation de fissure.

### **5. Influence de la vitesse de déformation**

Les matériaux étant viscoélastiques, les propriétés dépendent de la vitesse (ou, de façon équivalente, de la fréquence) de sollicitation. En particulier, on voit sur la Figure VII-18 que les courbes contrainte-déformation dépendent de la vitesse. Par ailleurs, l'énergie de déchirure augmente sur plusieurs ordres de grandeur lorsque la vitesse de propagation de la déchirure augmente, comme cela a été beaucoup étudié dans divers types d'élastomères renforcés (voir chap III, Figure III-5). Cette forte variation est généralement reliée à l'effet prédominant de la dissipation dans une zone au voisinage du front de propagation de la déchirure.

Nous allons donc étudier l'effet de la vitesse de traction (à bien distinguer de la vitesse de propagation de la déchirure) sur la résistance à la propagation d'une entaille. La Figure VII-18 présente les courbes contrainte déformation d'éprouvettes de NR noir entaillées à 2mm, et étirées à différentes vitesses de traction. On remarque que à un rapport d'étirement fixe la contrainte augmente avec la vitesse de traction, et que la vitesse de traction a un effet sur la déformation à la rupture.

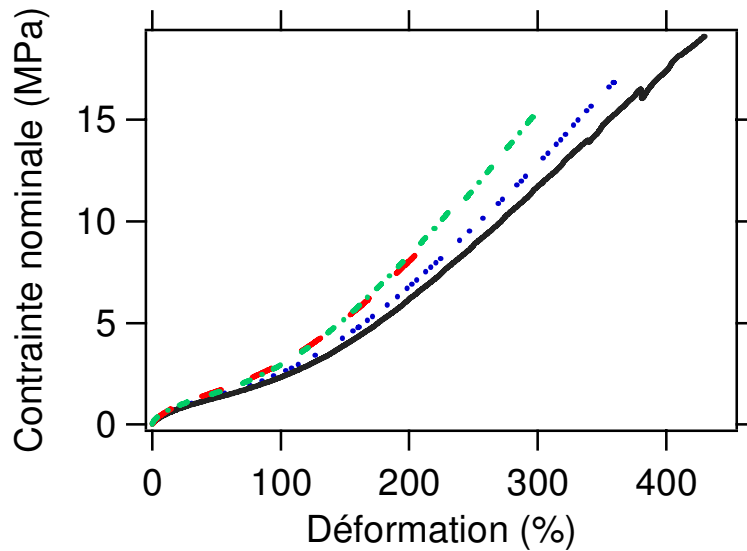


Figure VII-18 : Courbes contrainte-déformation d'éprouvettes de NR noir entaillées à 2mm, et étirées à différentes vitesses de traction : 0,5 mm/min (ligne continue), 5 mm/min (pointillé), 50 mm/min (morse) 500 mm/min (tirets). T=20°C.

Afin de distinguer les effets de la vitesse de ceux liés à la température, les essais ont été effectués à deux températures, 20 et 80°C. La Figure VII-19 montre les résultats obtenus à 20°C sur des éprouvettes entaillées à 2 mm. A nouveau, on observe une grande dispersion des points, liée à la présence des instabilités. On peut toutefois dégager une tendance générale : la diminution de l'énergie à la rupture avec l'augmentation de la vitesse de traction. Cette tendance est la même pour les deux matériaux testés.

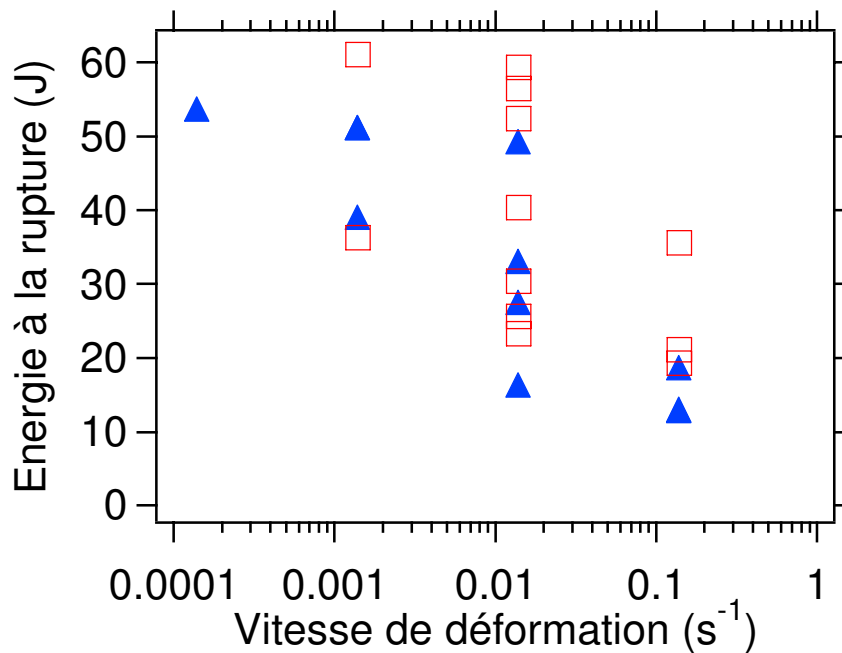


Figure VII-19 : Evolution de l'énergie à la rupture d'une éprouvette de NR silice-TESPT (□), et de NR noir de carbone (▲), entaillée à 2mm avec la vitesse, à 22°C.

La diminution de l'énergie à la rupture avec la vitesse de traction est un comportement inattendu. En effet, la variation de l'énergie à la rupture avec la vitesse semble en contradiction apparente avec la variation en température illustrée Figure VII-13 à 15. En vertu du principe d'équivalence vitesse-température (selon lequel solliciter le matériau à une vitesse plus grande revient à baisser la température, ou plus exactement à se rapprocher de  $T_g$ ), on se serait attendu à une augmentation de  $W_b$  quand la vitesse augmente. C'est d'ailleurs ce qui est observé dans les échantillons non entaillés (Figure VI-36), dans lesquels l'énergie à la rupture augmente effectivement (bien que faiblement) avec la vitesse.

On sait que l'énergie de déchirure (ou le taux de restitution d'énergie) augmente quand la vitesse de propagation de l'entaille augmente (Figure III-5). Plus exactement, il s'agit ici de la vitesse à laquelle est sollicité le matériau localement, près du front de propagation. Si, comme nous l'avons fait (eq VII-3), on assimile le taux de restitution d'énergie à  $W_{bc}$ , cela conduit immédiatement à l'augmentation de  $W_b$  avec la vitesse de propagation de l'entaille, contrairement à ce qui est observé Figure VII-19.

La vitesse considérée dans nos expériences est la vitesse de traction, pas la vitesse de propagation de l'entaille, que nous ne contrôlons pas. Il n'est pas clair de savoir ici si, en étirant l'échantillon plus vite, on force l'entaille à se propager plus vite. En tout cas, en étirant plus vite, on sollicite globalement le matériau plus vite.

On verra plus loin que cette variation inattendue est liée elle aussi à la présence des instabilités de propagation (rotations). Pour tenter de comprendre cette variation, il faudra regarder les longueurs des rotations. Nous verrons en effet, à faible vitesse de traction, les rotations observées semblent toujours beaucoup plus longues. Et plus elles sont longues, plus elles dissipent de l'énergie et permettent au matériau d'avoir une énergie à la rupture plus importante.

La Figure VII-20 présente les résultats obtenus à 80°C. Contrairement à ce qui a été observé à 20°C, l'énergie à la rupture semble peu dépendre de la vitesse de sollicitation, et les données

sont moins dispersées. En revanche des instabilités de propagation sont toujours observées avant la rupture de l'éprouvette.

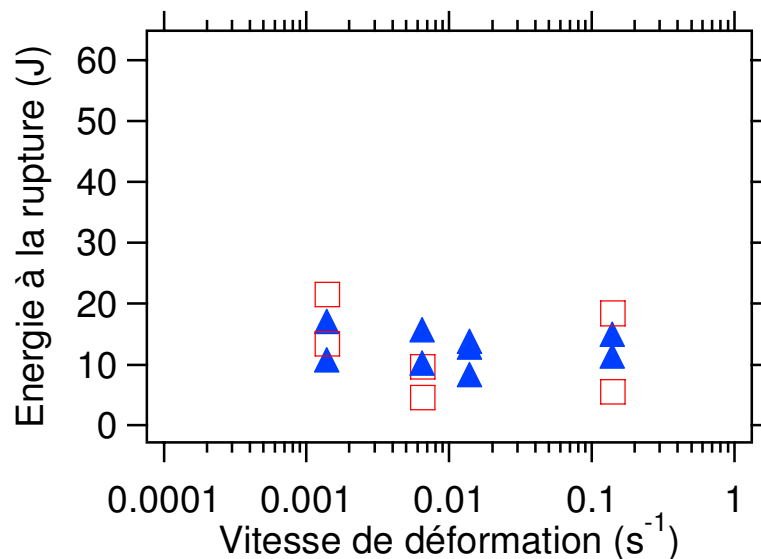


Figure VII-20: Evolution de l'énergie à la rupture d'une éprouvette de NR silice-TESPT (□), et de NR noir de carbone (▲), entaillée à 2mm avec la vitesse, à 80°C.

La diminution de l'énergie à la rupture en fonction de la vitesse de traction à 22°C, et la non variation de l'énergie à la rupture en fonction de la vitesse à 80°C trouve peut être son explication dans la longueur des rotations. Ce point sera discuté plus loin.

## 6. Description de la propagation

Le type de propagation des entailles varie suivant le matériau. Dans ce paragraphe, nous présenterons les deux modes de propagation observés au cours de nos expériences. Chacun de ces modes est relativement stable dans la mesure où, sur chaque matériau, ils sont présents sur toute la gamme de température et de vitesse de déformation testées.

### 6.1. La propagation stable

Le caoutchouc synthétique (SBR) renforcé ou pur et le caoutchouc naturel pur présentent le même type de propagation d'entaille. Une propagation simple, conduisant à un profil de rupture rectiligne (Figure VII-21).

Lorsque l'éprouvette commence à se déformer, l'entaille s'ouvre, jusqu'à avoir une forme de demi ellipse. Au cours de cette étape, l'entaille ne se propage pas. A partir d'un certain niveau de déformation, un angle se forme au fond de l'entaille et celle-ci commence à avancer. L'entaille se propage rapidement et dans la direction perpendiculaire à la direction de traction en accélérant. La vitesse de propagation peut atteindre plusieurs dizaines de mètres par seconde. Le profil de rupture à la fin de l'expérience, est rectiligne, comme indiqué Figure VII-21.

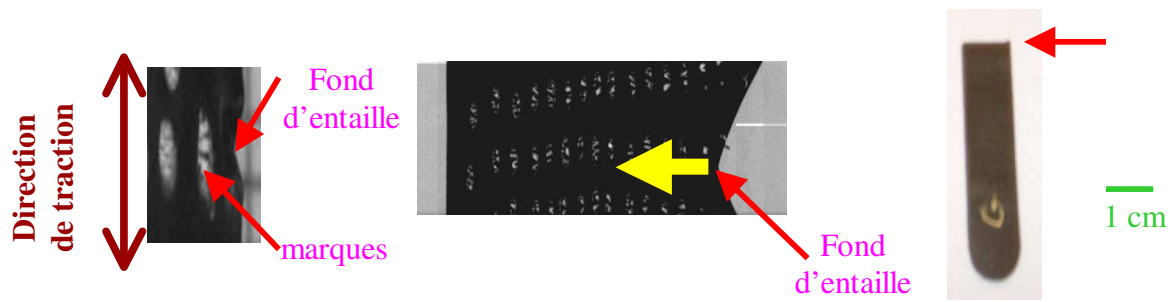


Figure VII-21 : Schéma de propagation d'une entaille dans le caoutchouc synthétique. La flèche rouge à droite indique la position de la pré entaille.

### 6.2. La propagation instable

Le caoutchouc naturel renforcé avec du noir ou de la silice, lorsqu'il est entaillé et soumis à une traction jusqu'à la rupture présente, une instabilité de propagation de la fissure. Les grandes étapes de la propagation d'une fissure dans du caoutchouc naturel renforcé sont illustrées Figure VII-22, sur une éprouvette pré-entaillée soumise à un test de traction uniaxiale à vitesse d'étirement constante. Tout d'abord, la fissure s'ouvre sans se propager, jusqu'à obtenir un rayon de fond d'entaille millimétrique (Figure VII-22.a). Puis l'entaille bifurque et se propage non pas dans la direction perpendiculaire à la traction, mais suivant la direction de traction, sur quelques millimètres (Figure VII-22.b et c), avec une vitesse de propagation lente (de l'ordre de quelques mm/s), avant de s'arrêter. C'est ce phénomène qui est appelé **rotation d'entaille**. La fissure se réamorce ensuite en fond d'entaille et peut alors bifurquer de nouveau et se propager de la même manière. Les rotations se produisent sur les deux bords de l'entaille et de manière relativement symétrique. Le phénomène peut se reproduire jusqu'à 5 fois par bord avant de conduire à la rupture de l'éprouvette. L'étape de propagation catastrophique menant à la rupture donne lieu aussi à une instabilité de la direction de propagation ; le chemin suivi par la rupture n'est en effet pas perpendiculaire à la direction de traction (Figure VII-22.d).

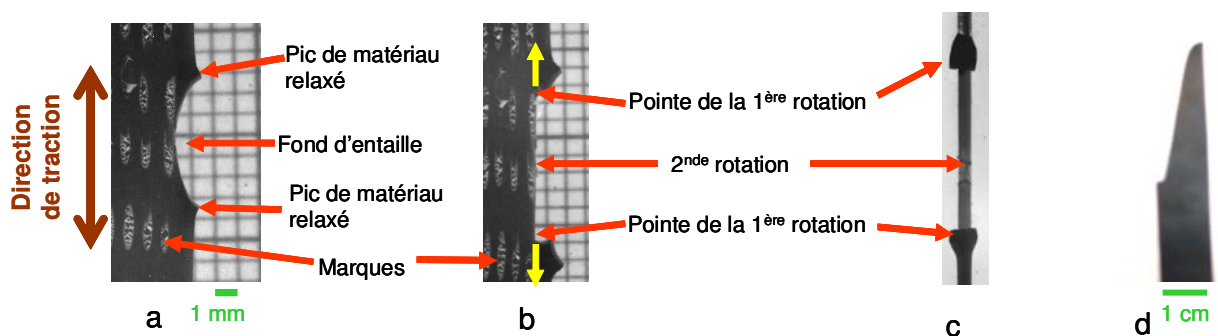
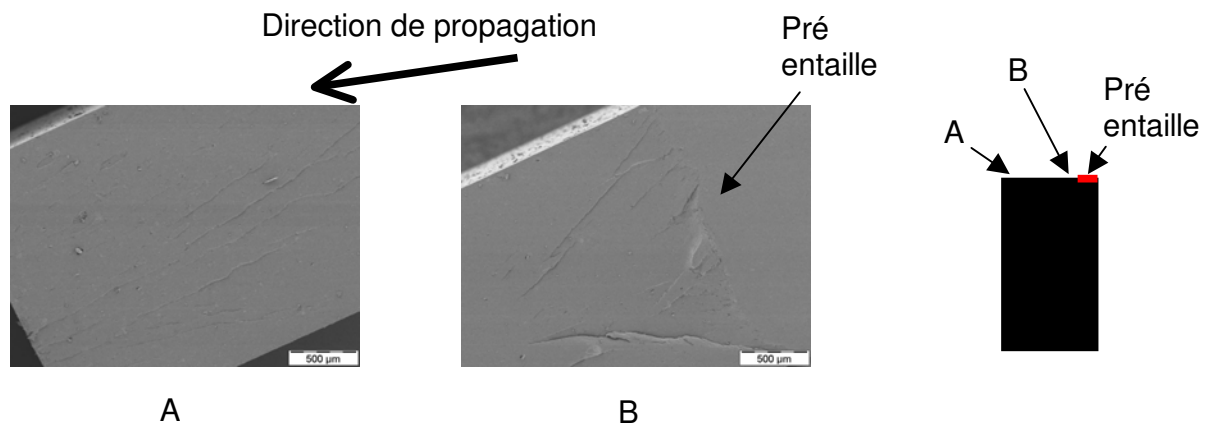


Figure VII-22 : Schéma de propagation d'une entaille, avec rotation, dans la caoutchouc naturel renforcé.

## 7. Description du faciès de rupture

Une première source d'information sur les mécanismes de propagation de la fissure est l'étude des faciès de rupture. La Figure VII-23 montre les faciès de rupture observés dans le cas d'une éprouvette de SBR. Le profil de rupture est donc rectiligne et ne présente aucune instabilité. L'observation du faciès de rupture au microscope électronique à balayage a permis de mettre en évidence une certaine rugosité de surface. En effet, on remarque la présence de plusieurs crêtes en forme de V au début de la propagation. Un profil similaire a été observé par Gent et Pullford[9] sur des éprouvettes de polybutadiène entaillées. Gent et Pullford attribuent ce profil de rupture à la présence de cavités en tête de fissure. Le fond d'entaille n'étant pas très pointue ses cavités ne sont pas nécessairement situées dans le plan de l'entaille. Au cours de la traction, elles vont croître, principalement dans la direction perpendiculaire à la direction de traction, jusqu'à coalescer avec la cavité voisine qui se situe peut être dans un plan légèrement décalé. La coalescence des deux cavités donne donc naissance à une marche. Le profil observé par Gent et Pullford est très régulier.



**Figure VII-23 : Cliché au microscope électronique à balayage du faciès de rupture d'une éprouvette de SBR noir entaillée. B) début de la propagation, A) fin de la propagation**

Des observations ont également été effectuées sur le faciès de rupture au cours de la propagation de l'entaille dans une éprouvette de NR noir. Les clichés MEB obtenus sont visibles Figure VII-24. On remarque que celui-ci évolue en fonction de l'avance de la fissure. Dans une première zone (A) se trouve les instabilités de propagation (rotation). On étudie ensuite le faciès de la rupture catastrophique. On observe qu'au début de la propagation on a un faciès de rupture relativement lisse (B), alors qu'en fin de propagation une certaine rugosité apparaît sur l'éprouvette (C). Cette observation est surprenante par rapport à la littérature sur la rupture du caoutchouc [3,9,10]. En effet, la fissure semble se propager de plus en plus vite, mais la rugosité observée est souvent associée à une vitesse de propagation lente[3]. En revanche de telles observations ont déjà été observées dans d'autres matériaux polymère comme le PMMA (là l'état vitreux cependant) [11].

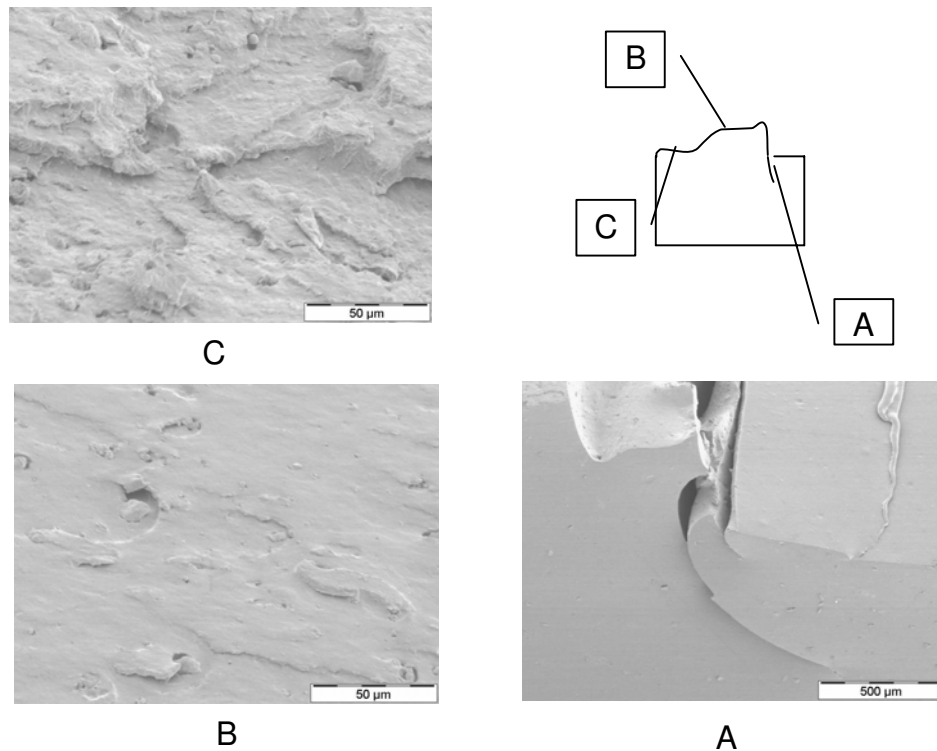


Figure VII-24 : Observation au microscope électronique à balayage du faciès de rupture le long de la propagation de la fissure dans une éprouvette de NR noir.

## **8. Protocole expérimental de caractérisation des rotations**

### **8.1. Suivi vidéo de la propagation**

L'étude de la dynamique de propagation des rotations se fait grâce au suivi vidéo du phénomène. Une caméra, modèle ImperX 16M3, est installée sur deux platines de déplacement, contrôlées par un microcontrôleur, suivant les axes Oz et Ox. La caméra est équipée d'un objectif macro, qui permet de se placer suffisamment loin pour pouvoir éventuellement intercaler entre l'objectif et l'éprouvette la porte d'une étuve. Un système d'éclairage est également adapté sur le montage. Le montage est positionné devant la machine de traction. La traction de l'éprouvette n'étant pas symétrique, la position de l'entaille va donc changer au cours du temps, et il est nécessaire de déplacer la caméra, à une vitesse qui est la moitié de la vitesse de déplacement de la traverse. Les vitesses d'acquisition des images, de la contrainte et de la déformation sont identiques, de sorte qu'il est possible d'associer à une image un niveau de contrainte et de déformation macroscopique. La synchronisation des différents appareils est effectuée manuellement.

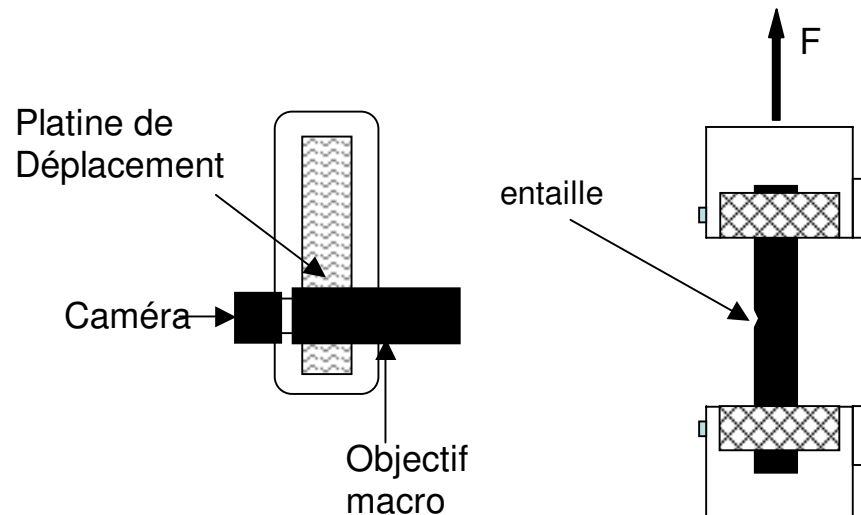


Figure VII-25 : Schéma du montage expérimental de suivi vidéo de la propagation d'entaille.

### 8.2. Observation au Microscope électronique à balayage (MEB)

On souhaite décrire et caractériser les rotations. Le moyen le plus simple est de faire des observations sur les éprouvettes après rupture. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont donc effectuées sur les éprouvettes au niveau de la pré entaille.

La zone de propagation est découpée à l'aide d'une lame de cutter du reste de l'éprouvette. Elle est ensuite placée sur une toupie d'observation MEB recouverte d'une pastille de carbone (pour assurer une bonne conductivité et évacuer les charges, apportées par le faisceau d'électron au cours de l'observation).

Pour faciliter l'observation, une couche de 2nm de platine est déposée par électro-déposition sur l'échantillon à l'aide d'un métalliseur modèle K575X d'Emitech. La toupie est ensuite placée dans le MEB. L'observation se fait à faible tension (3kV), en utilisant un détecteur d'électrons secondaires (SE2).

### 8.3. Mesure de la longueur des rotations

Une deuxième caractéristique qui semble importante vis-à-vis de la résistance à la propagation de fissure est la longueur des rotations. Nous avons donc cherché à la mesurer. Celle-ci a été mesurée à partir des observations effectuées au MEB. L'image est ensuite analysée grâce à un programme que nous avons rédigé en matlab. Dans une première étape, la zone de l'image dans laquelle se situe la rotation est définie, comme indiquée sur la Figure VII-26. Ensuite les coordonnées d'une extrémité de la rotation sont rentrées comme paramètre du programme. L'image, pixelisée en niveau de gris est lue par le programme comme un tableau, colonne par colonne. Au sein d'une même colonne on sélectionne les 20 plus grands gradients. On effectue un deuxième tri en regardant la position de chaque gradient. Si deux gradients sont adjacents, on n'en garde qu'un seul. Enfin le programme effectue un troisième tri en sélectionnant dans la liste, le point dont les coordonnées sont les plus proches du point sélectionné dans la colonne précédente. La même opération est effectuée de proche en proche jusqu'à ce que toute l'image ait été lue. Finalement, le programme ajuste l'ensemble des points et calcule la longueur de la courbe. Il retourne une longueur d'entaille en pixel, celle-ci est ensuite convertie en  $\mu\text{m}$  grâce à l'échelle présente sur le cliché MEB.



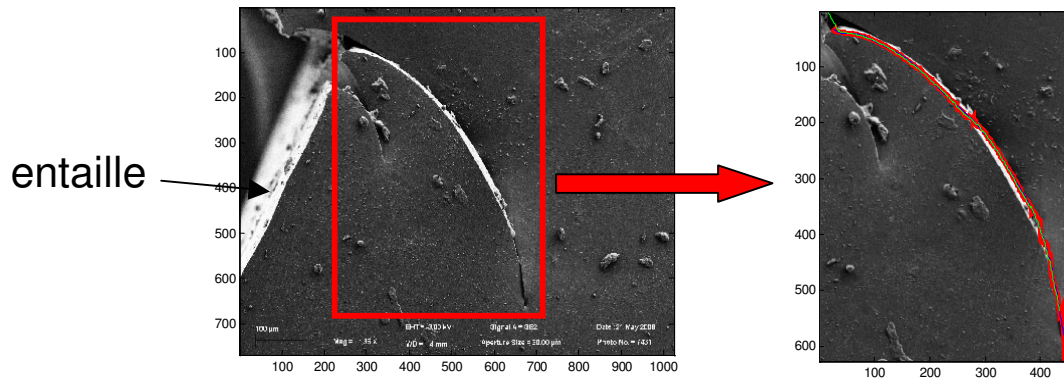


Figure VII-26 : Ajustement d'une rotation par le programme Matlab à partir d'un cliché pris au microscope électronique à balayage.

## 9. Suivi de la propagation des rotations

### 9.1. Apparition des rotations

Le suivi vidéo a permis de mettre en évidence les différentes étapes de la propagation de fissure. La Figure VII-27 montre les différentes étapes de la propagation de fissure dans du NR chargé avec de la silice. Les mêmes observations sont effectuées sur des éprouvettes de NR noir. Les mécanismes de propagations observés semblent identiques dans les deux cas (noir et silice). Seules les observations faites sur les éprouvettes de silice sont présentées car celles-ci présentent un blanchiment en fond d'entaille qui permet d'avoir un bon contraste sur les images, et de bien observer les rotations. Ce blanchiment n'est pas observé sur les éprouvettes de NR noir. Le blanchiment très marqué et très localisé qui apparaît, indique que dans cette zone, le libre parcours moyen de la lumière devient très court vis à vis de la longueur d'absorption.

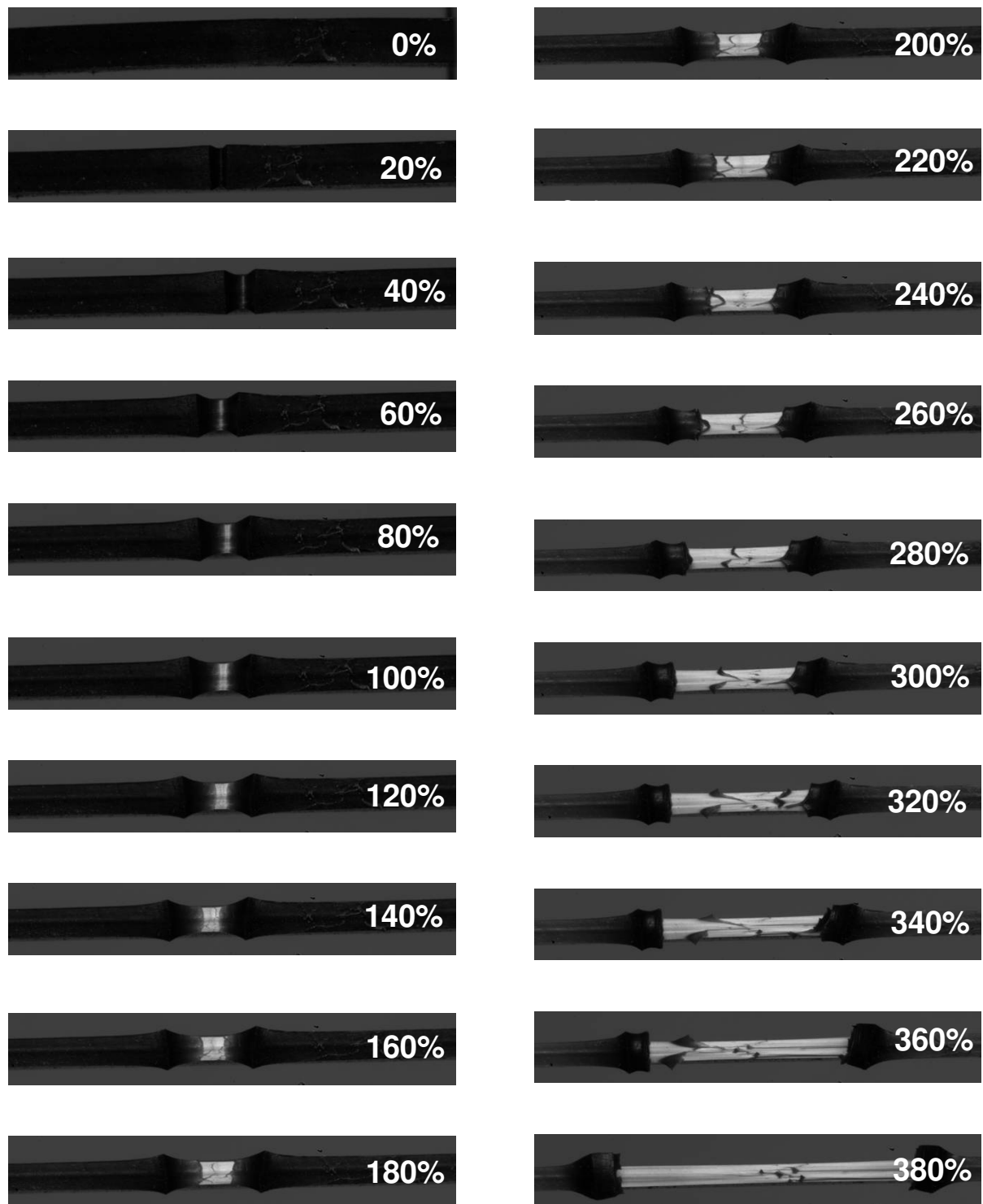


Figure VII-27 : Suivi vidéo de la propagation d'une entaille dans une éprouvette de NR silice-*TESPT* entaillée à 1mm étirée à 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), les rapports d'étirement macroscopiques correspondant à chaque image sont indiqués. Epaisseur relaxée de l'éprouvette 2 mm.

Dans un premier temps la fissure s'ouvre sans qu'il y ait de propagation. Puis très rapidement la première rotation apparaît. Elle est visible sur l'image 3 (40%) où on observe un blanchiment du fond de l'entaille. Dès l'apparition de la première rotation, on observe sur le fond blanc de l'entaille une fine ligne noire, ce sont les prémices de la deuxième rotation. Plus

tard on observe la séparation des deux lèvres (120% de déformation) de la rotation et le déplacement vers les bords de l'entaille d'un front noir. Lorsque les deux fronts noir ont commencé à se propager jusqu'aux bords de l'entaille apparaît une troisième ligne sombre en milieu du fond blanc de l'entaille (200% de déformation). La troisième rotation apparaît puis les deux lèvres se séparent et se propagent jusqu'aux bords de l'entaille. Il en va de même pour la quatrième qui elle conduit à la rupture finale de l'éprouvette. Le nombre des rotations varie selon les éprouvettes ; il varie entre 2 et 5. Cependant, il n'a pas été possible d'établir de lien direct entre le nombre de rotation et les conditions expérimentales.

Il faut noter que l'apparition et la propagation des rotations sont relativement aléatoires. En effet on peut apercevoir les prémices de la rotation suivante alors que la rotation en cours se propage encore. De même, le front de la rotation n'est pas linéaire. On peut avoir plusieurs points de départ de la rotation sur l'épaisseur de la tranche qui petit à petit vont se rejoindre pour former un front comme c'est le cas sur l'image 14 (260% de déformation). Le front de la rotation peut également avoir des points d'attache peut être liés à la présence de défauts dans la matrice. Ainsi, une seule partie du front va se propager, avant finalement d'emmener tout le front de la rotation comme cela est visible sur l'image 17 (320% de déformation).

Etudier l'apparition et la propagation des rotations n'est pas chose évidente, en ce sens que chaque rotation a sa propre manière de se déplacer. Pour étudier l'apparition des rotations, nous avons choisi comme critère la séparation des deux lèvres d'une même rotation.

On a donc été capable de faire correspondre chaque rotation avec sa contrainte d'apparition comme le montre la Figure VII-28. On remarque qu'aucun artefact n'est visible sur la courbe contrainte déformation traduisant l'apparition et la propagation des rotations. Il arrive cependant que, dans le cas d'un essai à faible vitesse de traction, une diminution de la contrainte soit observée au moment de l'amorçage d'une grande rotation. Le plus souvent, il s'agit de la dernière avant la rupture de l'éprouvette. Ce phénomène est étudié en détail dans le paragraphe suivant.

On note également que la première rotation apparaît alors que l'éprouvette n'a pas cristallisé en masse. On ne peut cependant exclure que l'éprouvette soit déjà cristallisée en fond d'entaille. En effet Trabelsi *et al*[12], ont mesuré une cristallisation en fond d'entaille dans une éprouvette de caoutchouc naturel pur étirée à  $\lambda=2$ , bien en dessous du seuil macroscopique de cristallisation ( $\lambda=4$ )

On observe en outre que plus la contrainte au moment de l'apparition est grande, plus la rotation est longue.

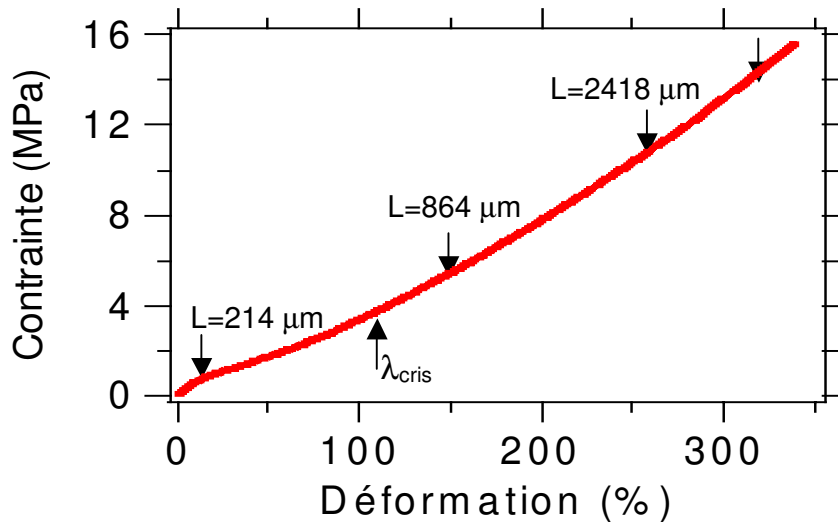


Figure VII-28 : Seuils d'apparition (contrainte nominale) des rotations avec les longueurs de rotations correspondantes pour une éprouvette de NR silice-TESPT entaillée à 2mm étirée à 50mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

On peut se demander si les contraintes d'apparitions des rotations ou les rapports d'étirement auxquels elles apparaissent sont toujours les mêmes. La Figure VII-29 présente les contraintes d'apparition en fonction de la longueur des rotations pour 5 éprouvettes de NR silice-TESPT, entaillées à 2mm et étirées à 50 mm/min. On remarque qu'il y a une corrélation entre la contrainte d'apparition et la longueur de rotation. Cette observation est à nuancer compte tenu du critère d'apparition des rotations que l'on a choisi.

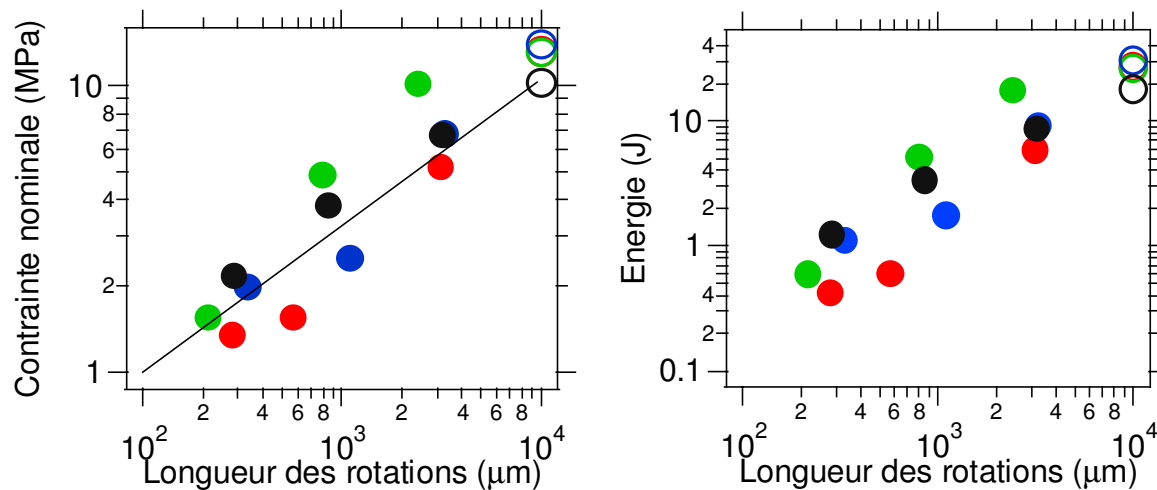


Figure VII-29 : Evolution de la contrainte nominale (à gauche) et de l'énergie (à droite) d'apparition des rotations en fonction de leur longueur mesurée après rupture. Chaque couleur représente une éprouvette différente, toutes sont entaillées à 2mm. Les cercles à  $10^4 \mu\text{m}$  représentent les contraintes à la rupture de chaque éprouvette, et la longueur choisie représente la largeur totale de l'éprouvette moins la taille initiale de l'entaille.

### 9.2. Influence d'une grande rotation sur la courbe de charge

L'apparition des rotations n'est pas visible sur la courbe de charge d'une éprouvette entaillée. Toutefois dans le cas d'un essai à très faible vitesse, sur lequel on observe de très grandes

rotations qui se propagent sur plusieurs millimètres, une diminution de la contrainte est visible au moment de l'amorçage de la rotation (voir Figure VII-30).

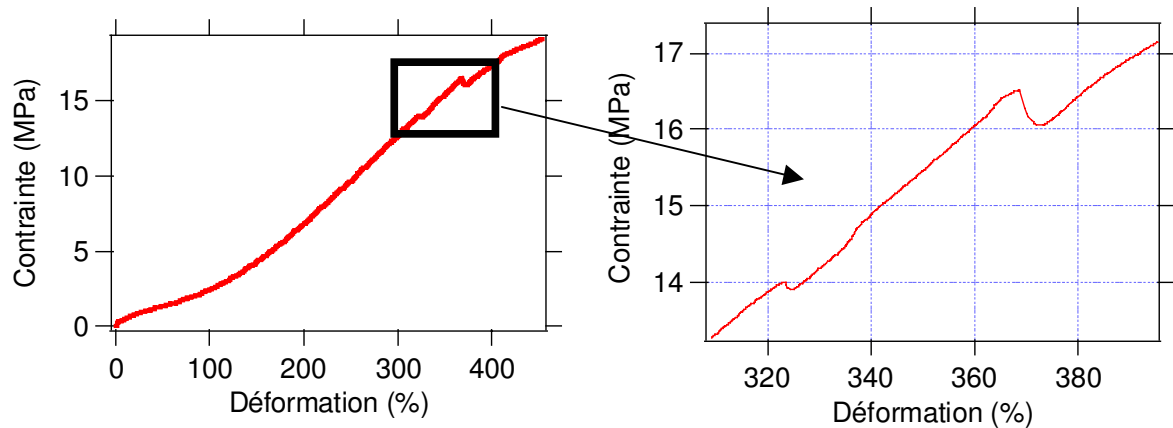


Figure VII-30 : Courbe contrainte (nominale)-déformation d'une éprouvette de NR noir entaillée à 2mm étirée à 0,5 mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $T=22^\circ\text{C}$ ).

Le fait que cet accident n'apparaisse qu'à très faible vitesse de déformation, laisse penser qu'il traduit une compétition entre la vitesse de propagation de l'entaille et la vitesse de traction. Nous allons donc essayer de modéliser l'origine de cet artefact.

La configuration de l'éprouvette entaillée est schématisée sur la fig VII-30.

On suppose que l'éprouvette comporte 4 types de zones distinctes :

- zones de déformation uniforme 1 ( $\lambda_1, \sigma_1$ )
- on suppose que la déformation est uniforme dans la zone correspondant aux rotations (zone 2,  $\lambda_2, \sigma_2$ )
- deux zones où sont concentrées les déformations locales inhomogènes, correspondant aux extrémités des rotations d'entaille.

L'éprouvette entaillée, dont la courbe de traction est présentée Figure VII-30 a les caractéristiques suivantes : la longueur d'éprouvette entre les mors  $L_0$  est d'environ 60mm, son épaisseur  $e_0=2\text{mm}$  et sa largeur  $h_0=12\text{mm}$ . La profondeur d'entaille est notée  $c$ . On note  $\lambda_1$  et  $\sigma_1$ , (respectivement  $\lambda_2$  et  $\sigma_2$ ) les déformation et contrainte vraie locales dans la zone 1 (respectivement la zone 2 (voir Figure VII-31); et  $\lambda$  et  $\sigma$  les déformations et contraintes moyennes de l'ensemble de l'éprouvette.

Dans un premier temps exprimons la variation de  $\lambda_1$  en fonction de la déformation globale de l'éprouvette. La force appliquée à l'éprouvette est

$$F = e_0 h_0 \frac{\sigma_1(\lambda_1)}{\lambda_1} = e_0 (h_0 - c) \frac{\sigma_2(\lambda_2)}{\lambda_2} \quad (\text{eq. VII-5})$$

où les contraintes  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont les contraintes vraies. En supposant que le matériau suit une loi d'élasticité de la forme  $\sigma_{iv} = E\lambda_1^2$  (i.e. la loi d'élasticité caoutchoutique

$$\sigma_1 = E \left( \lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1} \right) \text{ appliquée aux grandes déformations, c'est-à-dire en négligeant le terme } 1/\lambda,$$

on tire de (eq. VII-5) une relation entre  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 1 - \frac{c}{h_0} \quad (\text{eq. VII-6})$$

La conservation de la longueur totale de l'éprouvette  $L = \lambda L_0$ , peut également s'exprimer en fonction de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  :

$$(L_0 - l)\lambda_1 + l\lambda_2 = L. \quad (\text{eq. VII-7})$$

où  $l$  est la longueur de la rotation dans l'état non déformé. On peut donc exprimer  $\lambda_1$  en fonction de la déformation macroscopique  $\lambda$  :

$$\lambda_1 = \frac{\lambda \left(1 - \frac{c}{h_0}\right)}{1 - \frac{c}{h_0} + \frac{cl}{h_0 L_0}} \quad (\text{eq. VII-8})$$

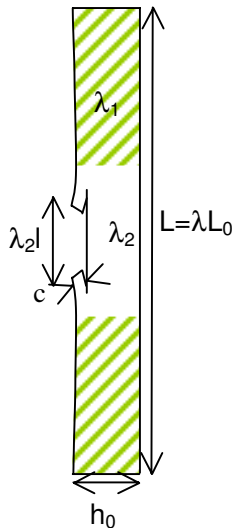


Figure VII-31 : Schéma de la propagation des rotations.

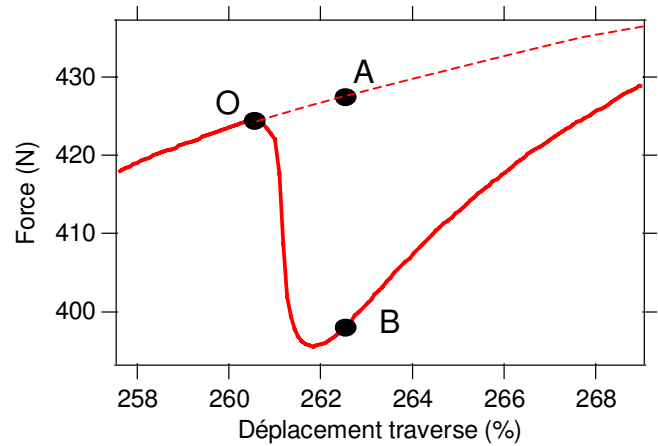


Figure VII-32 : Analyse proposée de la courbe de la Figure VII-30 à droite.

Pour estimer la variation de contrainte au cours de la propagation d'une rotation, on décompose le chemin suivi par l'éprouvette pour aller du point O au point B comme cela est visible sur la Figure VII-32. On considère dans un premier temps la déformation entre le point O et le point A, au cours de laquelle la fissure ne se propage pas.

A l'instant  $t$ , on a  $\sigma_1(t) = \sigma_1(\lambda_1(t))$

A  $t+dt$ , en considérant que la rotation ne se propage pas (chemin OA sur la Figure VII-32), la contrainte vaut  $\sigma_1(t+dt) = \sigma_1(\lambda_1(t+dt))$ , que l'on peut encore écrire en fonction de  $\sigma_1(t)$  :

$$\sigma_1(t+dt) = \sigma_1(t) + \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} \left( \frac{\partial \lambda_1}{\partial t} \right)_i dt \quad (\text{eq. VII-9})$$

Exprimons la variation de  $\sigma_1$  de O à A, en fonction des grandeurs macroscopiques

$$\sigma_1(t+dt) = \sigma_1(t) + \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} \left( \frac{\dot{\lambda} \left( 1 - \frac{c}{h_0} \right)}{1 - \frac{c}{h_0} + \frac{cl}{h_0 L_0}} \right) dt \quad (\text{eq. VII-10})$$

Considérons maintenant le passage de l'éprouvette du point A au point B. Au cours de ce chemin, on a propagation de la rotation sur une longueur  $dl$ , à longueur totale  $L$  constante (ou  $\lambda$  constant). On a alors :

$$d\lambda_1 = - \frac{\lambda \left( 1 - \frac{c}{h_0} \right)}{\left( 1 - \frac{c}{h_0} + \frac{cl}{h_0 L_0} \right)^2} \frac{c}{h_0 L_0} dl \quad (\text{eq. VII-11})$$

Entre A et B, la contrainte varie de :

$$d\sigma_1 = \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} \left( \frac{\partial \lambda_1}{\partial l} \right)_{\lambda_1} dl \quad (\text{eq. VII-12})$$

$$d\sigma_1 = - \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} \left( \frac{\lambda \left( 1 - \frac{c}{h_0} \right)}{\left( 1 - \frac{c}{h_0} + \frac{cl}{h_0 L_0} \right)^2} \frac{c}{h_0 L_0} \dot{\lambda} \right) dt \quad (\text{eq. VII-13})$$

En écrivant le bilan global de la transformation du point O au point B en tenant donc compte de la variation de  $\lambda$  et de la croissance de la fissure, on obtient :

$$\sigma_1(t+dt) = \sigma_1(t) + \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} \left( \frac{\dot{\lambda} \left( 1 - \frac{c}{h_0} \right)}{1 - \frac{c}{h_0} + \frac{cl}{h_0 L_0}} - \frac{\lambda \left( 1 - \frac{c}{h_0} \right)}{\left( 1 - \frac{c}{h_0} + \frac{cl}{h_0 L_0} \right)^2} \frac{c}{h_0 L_0} \dot{\lambda} \right) dt \quad (\text{eq. VII-14})$$

La longueur d'entaille est petite devant la largeur de l'éprouvette, On peut donc faire un développement limité à l'ordre 1 en  $\frac{c}{h_0}$ . La contrainte au point B vaut alors :

$$\sigma_1(t+dt) = \sigma_1(t) + \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} \left( \dot{\lambda} - \frac{\lambda c}{h_0 L_0} \dot{\lambda} \right) dt \quad (\text{eq. VII-15})$$

Le paramètre le plus pertinent n'est pas le temps, mais la déformation du matériau. L'essai ayant lieu à vitesse de déplacement de la traverse constante : On peut réécrire simplement la formule de la contrainte en fonction de  $\lambda$  et non plus de  $t$ . On s'intéresse à l'évolution de la pente au cours de l'essai de traction, on calcule donc la dérivée de la contrainte :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} = \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} \left( 1 - \frac{\lambda c}{h_0 L_0} \frac{dl}{d\lambda} \right) = \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} \left( 1 - \frac{\lambda c}{h_0 L_0} \frac{\dot{l}}{\dot{\lambda}} \right) \quad (\text{eq. VII-16})$$

d'après la courbe de traction, on voit que  $\frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1}$  est toujours positif, donc le signe de la pente

de la courbe (de O à B sur la Figure VII-32) est contrôlé par le terme  $\left( 1 - \frac{\lambda c}{h_0 L_0} \frac{\dot{l}}{\dot{\lambda}} \right)$ .

En prenant  $c=2\text{mm}$ ,  $h_0=12\text{mm}$ ,  $L_0=60\text{mm}$  et  $\lambda = 4,5$  on trouve

$$\frac{\lambda c}{h_0 L_0} \approx 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$$

Pour connaître le signe de la pente de la courbe de contrainte en fonction de la déformation, il faut donc comparer la vitesse de propagation de l'entaille et la vitesse de déformation de l'éprouvette. Si  $1,25 \cdot 10^{-2} \times \dot{l} \geq \dot{\lambda}$ , alors la pente sera négative et la contrainte diminuera pendant la propagation de l'entaille.

La courbe de charge (Figure VII-30) présentant un accident lors de la propagation d'une rotation, est celle d'un essai pour lequel la vitesse de traction est de  $0,5\text{mm/min}$  ce qui correspond à une vitesse de déformation de  $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Donc, si l'entaille se propage à une vitesse supérieure à  $0,02\text{mm/s}$ , la contrainte diminuera. Or c'est typiquement la vitesse de propagation estimée des rotations (à partir des observations). Une telle observation est donc cohérente avec la diminution de la contrainte observée Figure VII-30. L'allure de la courbe permet même d'avoir une idée de la cinétique de propagation de la rotation. En effet, la diminution progressive de la pente de la courbe contrainte déformation traduit une augmentation progressive de la vitesse de propagation. Puis la ré-augmentation de la pente de la courbe de charge traduit une diminution progressive de la vitesse de propagation de l'entaille. L'entaille ne s'arrête donc pas brutalement. L'allure de la courbe ne nous permet pas de conclure quant à la phase finale de la propagation de la rotation.

La plupart des essais de traction sont effectués à des vitesses de traction de  $50$  ou  $500 \text{ mm/min}$  ce qui représente des vitesses de déformation de  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ou  $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Pour observer une diminution de la contrainte sur la courbe de charge, il faudrait alors que l'entaille se propage respectivement à  $2 \text{ mm/s}$  et  $20 \text{ mm/s}$ . Ces vitesses sont bien supérieures aux vitesses de propagation des rotations observées ; c'est la raison pour laquelle aucun accident n'est visible sur les courbes de traction.



## 10. Caractérisation microscopique in situ du fond d'entaille

### 10.1. Protocole d'observation

Afin de caractériser les différentes étapes de la propagation et d'éventuellement identifier les mécanismes responsables de la propagation de fissures, des observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur des éprouvettes sous traction. L'éprouvette est étirée jusqu'à la déformation souhaitée sur la machine de traction. Puis l'éprouvette est fixée à l'aide de quatre vis sur une platine, afin de maintenir constant le rapport d'étirement. L'ensemble éprouvette + support est ensuite métallisé par électro déposition au platine (avec une intensité de 20mA appliquée pendant 10s), avant d'être introduit dans le microscope électronique à balayage. Afin de pouvoir observer le fond de l'entaille, la platine est inclinée de 45° environ. Pour observer le fond d'entaille, deux types de détecteur sont utilisés. A faible grossissement, on utilise un détecteur d'électrons secondaires *SE2*, et à fort grossissement un détecteur d'électrons retro diffusés, dit *inlense*.

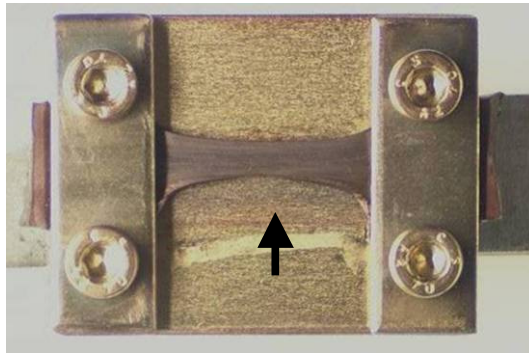


Figure VII-33 : Eprouvette maintenue en déformation grâce à une platine de traction. La flèche indique l'entaille ouverte.

Le fond de l'entaille n'est pas localisé, en conséquence les différentes parties de celui-ci ont été observées. La Figure VII-34 présente les zones d'observation de l'entaille.

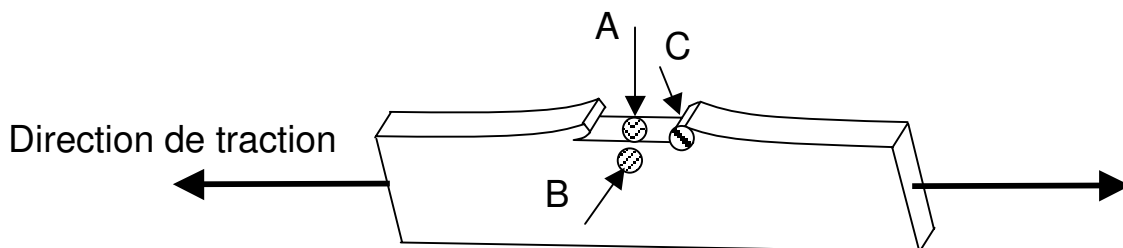


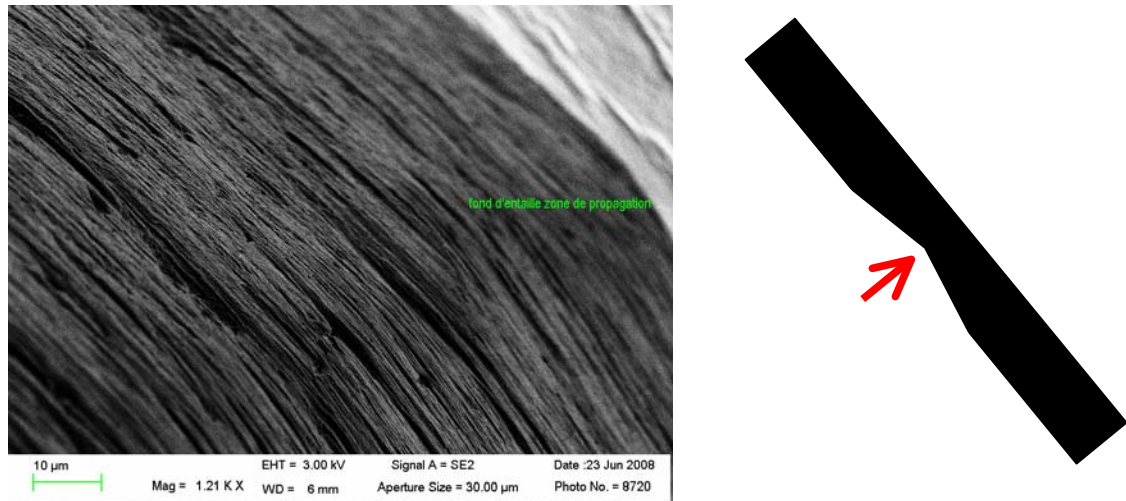
Figure VII-34 : Schéma des différentes zones de l'entaille observées dans une éprouvette de NR renforcé, A) le fond de l'entaille, B) le côté de l'entaille, C) la zone de propagation.

### 10.2. Description du fond d'entaille

#### Eprouvette de SBR renforcé

La Figure VII-35 présente un cliché de microscopie électronique à balayage du fond d'entaille d'une éprouvette de SBR renforcé. Les éprouvettes de SBR ne présentent pas de rotation. Le fond d'entaille forme un certain angle qu'il ne nous pas été possible de mesurer. On observe

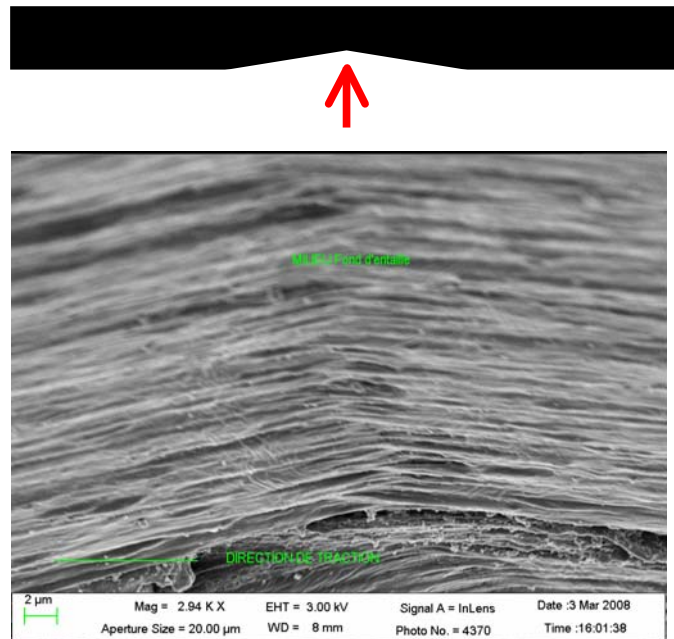
de plus une organisation fibrillaire du matériau, orientée dans la direction de traction, au voisinage de l'entaille. Le diamètre apparent des fibrilles semble être d'un ordre de grandeur compris entre 100nm et 1 µm.



**Figure VII-35 : Cliché de microscopie électronique à balayage du fond d'entaille d'une éprouvette de SBR silice étiré à 270% de déformation. La flèche rouge indique le sens de l'observation.**

### Eprouvette de NR pur

On s'intéresse ensuite au fond d'entaille d'une éprouvette de NR pur étirée. Ce matériau ne présente pas de rotation mais cristallise. La Figure VII-36 présente une observation au microscope électronique à balayage du fond d'entaille. Comme pour les éprouvettes de SBR on observe un angle en fond d'entaille et une organisation fibrillaire. L'origine de cette organisation fibrillaire est ici différente, puisque le matériau ne contient pas de charges. Cependant on est ici au delà du seuil de cristallisation ( $\lambda_c=3,5$  voir Figure V-22)



**Figure VII-36 : Cliché de Microscopie électronique à balayage du fond d'entaille d'une éprouvette de NR2 étiré à 300% de déformation. La flèche rouge indique la direction d'observation.**

### Éprouvette de NR renforcé

Le fond d'entaille d'une éprouvette de NR renforcé est plus compliqué à définir du fait de la présence des rotations. On s'intéresse dans un premier temps au fond d'entaille « plat » (zone A de la Figure VII-34). On remarque déjà un blanchiment de cette zone dans le cas des éprouvettes de NR silice-*TESPT*. Le faciès du fond d'entaille du NR chargé avec de la silice ou du noir de carbone est relativement proche, ce qui n'est pas surprenant, vu la grande similitude de comportement des matériaux au regard des propriétés mécaniques. Une organisation fibrillaire se distingue clairement sur les fonds d'entaille. Les fibrilles sont toutes organisées dans la direction de traction de l'éprouvette. On remarque sur la surface du fond d'entaille la présence de quelques agrégats de taille micrométriques. Mais leur présence ne perturbe que peu la structure organisée. La taille des fibrilles semble assez constante autour de 100 nm. Cette grandeur caractéristique est comparable à la fois à la taille des agrégats de silice ou de noir de carbone et à la taille des cristallites (de l'ordre de 20nm).

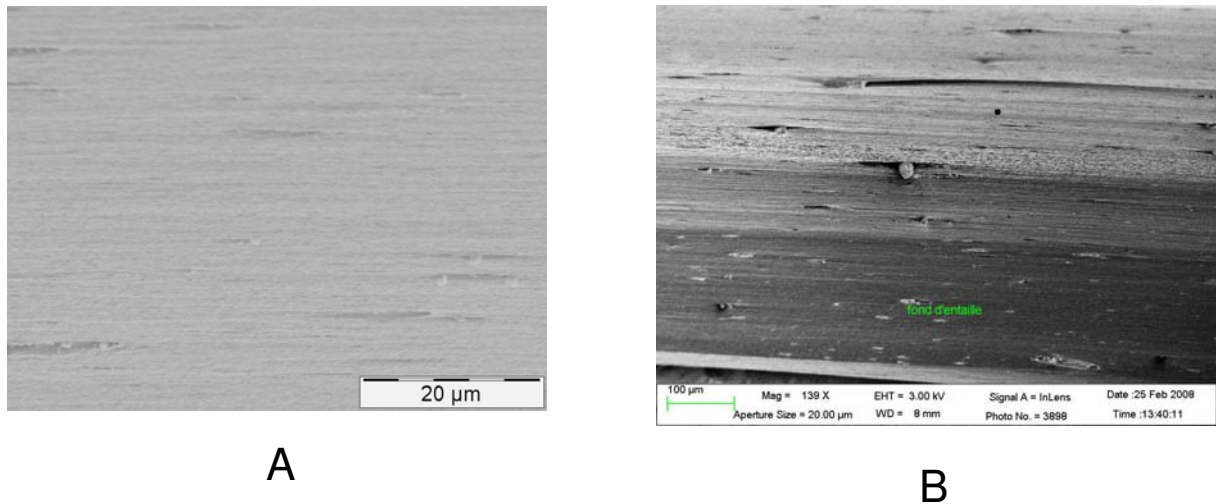


Figure VII-37 : Clichés MEB du fond d’entaille d’éprouvette de NR silice-TESPT (A) et NR noir (B) étirées à 200 %.

Afin d’identifier les mécanismes de propagation de fissure on observe la zone de propagation de la rotation (zone C de la Figure VII-34). La Figure VII-38 montre la zone en question, où on distingue les deux zones : le fond d’entaille et la zone qui commence à relaxer. En regardant la zone de propagation d’une rotation, on voit une ligne bien définie. On a l’impression d’un enchevêtrement entre les deux réseaux de fibrilles.

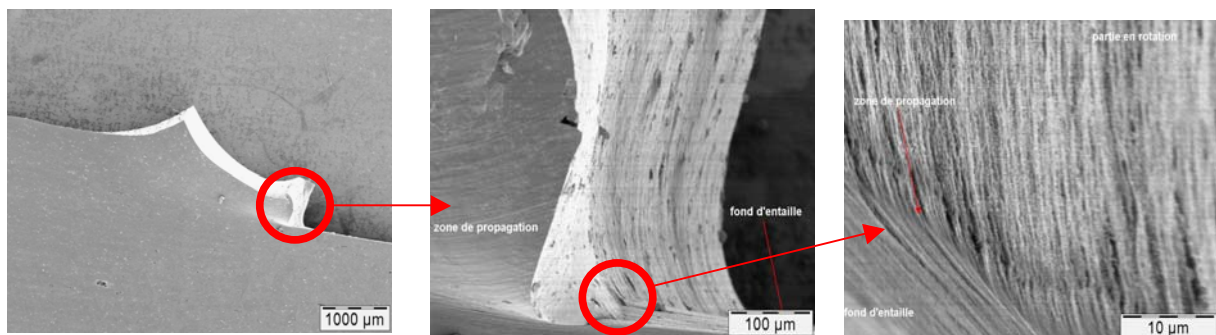


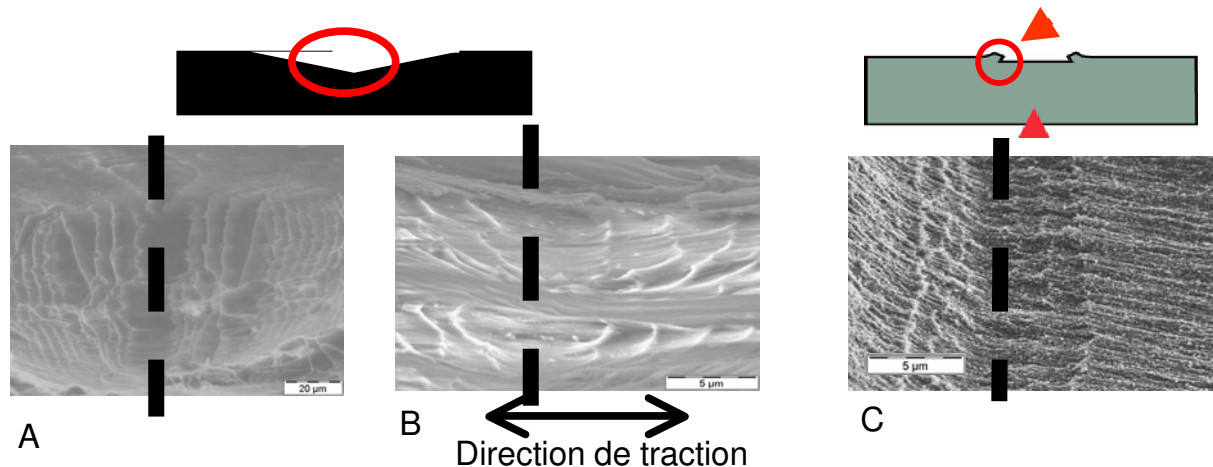
Figure VII-38 : Clichés de microscope électronique à balayage de la zone de propagation de la rotation d’entaille dans une éprouvette de NR noir étiré à 280 % de déformation.

Il est intéressant de noter qu’il n’y a pas de défauts de taille micrométrique sur la zone de propagation. **Cela signifie que les rotations ne sont pas le fait de défauts présents dans le matériau mais bien d’un comportement intrinsèque à celui-ci.**

### 10.3. Propagation in situ d’une rotation

Sous l’action du faisceau d’électron, il a été possible d’observer la propagation de fissure *in situ*. La Figure VII-39 présente des observations MEB effectuées lorsque la fissure se propage dans du NR pur, du NR chargé et du SBR. On observe l’apparition de lignes de crête assez régulièrement espacées. Une telle topologie semble indiquer que la propagation se fait par à coup. Les lignes blanches étant les points d’attaches, sur lesquels la fissure ne se propage pas. Une nouvelle distance caractéristique (crête à crête) semble apparaître, de l’ordre de 2µm

dans l'état étiré ; ramenée à l'état relaxé, cette épaisseur caractéristique de délamination serait de l'ordre de 200 à 400 nm.



**Figure VII-39 :** Clichés de microscope électronique à balayage de la propagation in situ d'entaille dans le NR pur étiré à 400% de déformation (A), SBR noir (B), et NR noir étiré à 280% de déformation (C).

On note également que ce mécanisme élémentaire d'avancement de la fissure semble être qualitativement le même pour le caoutchouc naturel sans charge et le caoutchouc naturel avec charge. Les charges n'interviendraient donc pas dans ce mécanisme mais seulement dans le niveau du module du matériau. Il faut également noter qu'on retrouve en apparence le même mode de propagation élémentaire dans le SBR. A l'échelle du micron ou à une échelle plus petite, le mode de propagation n'est donc pas une caractéristique de chaque matériau.

Il faut cependant être prudent quant à l'interprétation des observations. En effet l'origine de la propagation lente observée ici est le faisceau d'électron incident, qui va donc localement apporter de l'énergie au matériau. La source de propagation n'est alors pas uniquement d'origine mécanique, comme c'est le cas lors d'un essai de traction.

### 10.4. Observation en avant de la fissure

#### Eprouvette de SBR

Pour identifier les mécanismes responsable de la propagation de fissure, on observe la zone de l'éprouvette en avant du fond d'entaille. La Figure VII-40 présente à deux grossissements, la zone de l'éprouvette en avant du fond d'entaille (zone d'observation B sur la Figure VII-34). Aucun défaut ou cavitation n'est visible sur les clichés. On devine une légère anisotropie du matériau dans la direction de traction, mais elle est beaucoup moins visible que sur le cliché du fond d'entaille présenté Figure VII-35.

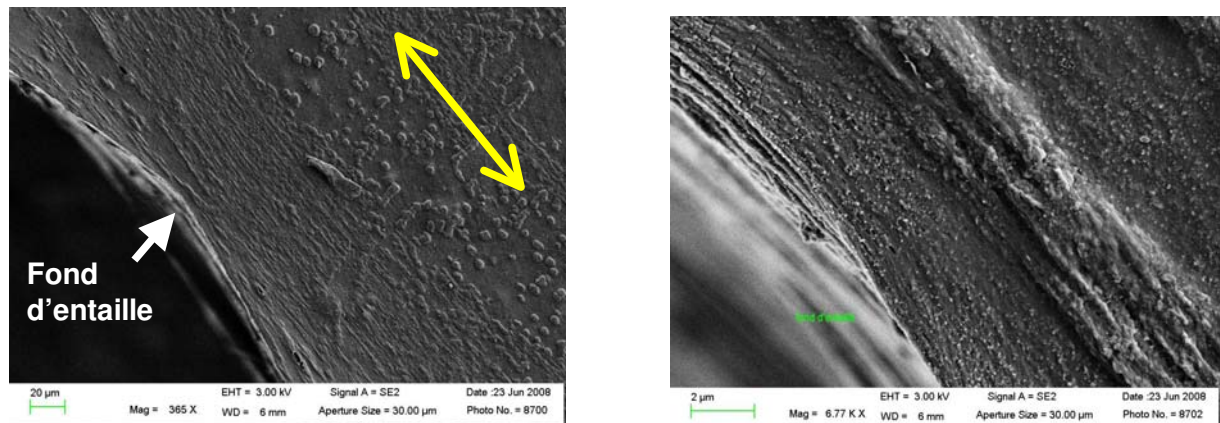


Figure VII-40 : Clichés de microscopie électronique à balayage de la zone en avant du fond d'entaille d'une éprouvette de SBR silice entaillée, étirée à 280%. La double flèche indique la direction de traction.

### Eprouvette de NR pur

Pour évaluer le rôle de la cristallisation induite dans les phénomènes des propagations d'entaille la zone en amont du fond d'entaille d'une éprouvette de NR pur est également observée. Le cliché obtenu est présenté Figure VII-41. On distingue quelques fibrilles en amont de l'entaille. La présence plus marquée de l'organisation fibrillaire est peut être liée au fait que le matériau est plus étiré. Aucune prémisse d'une future propagation n'est observée en avant de l'entaille.

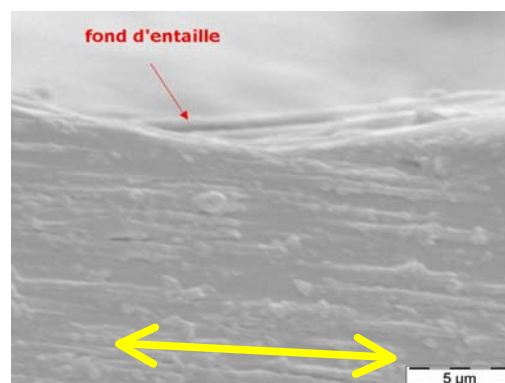


Figure VII-41 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'une éprouvette de NR pur entaillée et étiré à 480%. La double flèche indique la direction de traction.

### Eprouvette de NR renforcé

La manière dont la rotation se propage demeure inconnue. Une hypothèse sur la formation des rotations, est la présence de cavité en tête de la fissure. Ces mêmes cavités coalesceraient et s'est ainsi que naîtrait la rotation. On a donc cherché à vérifier la présence de cavité en tête de fissure. La Figure VII-42 présente des clichés MEB de la zone de l'éprouvette en amont de la fissure à deux échelles de grossissement. Comme en fond d'entaille, on observe très clairement une organisation fibrillaire.

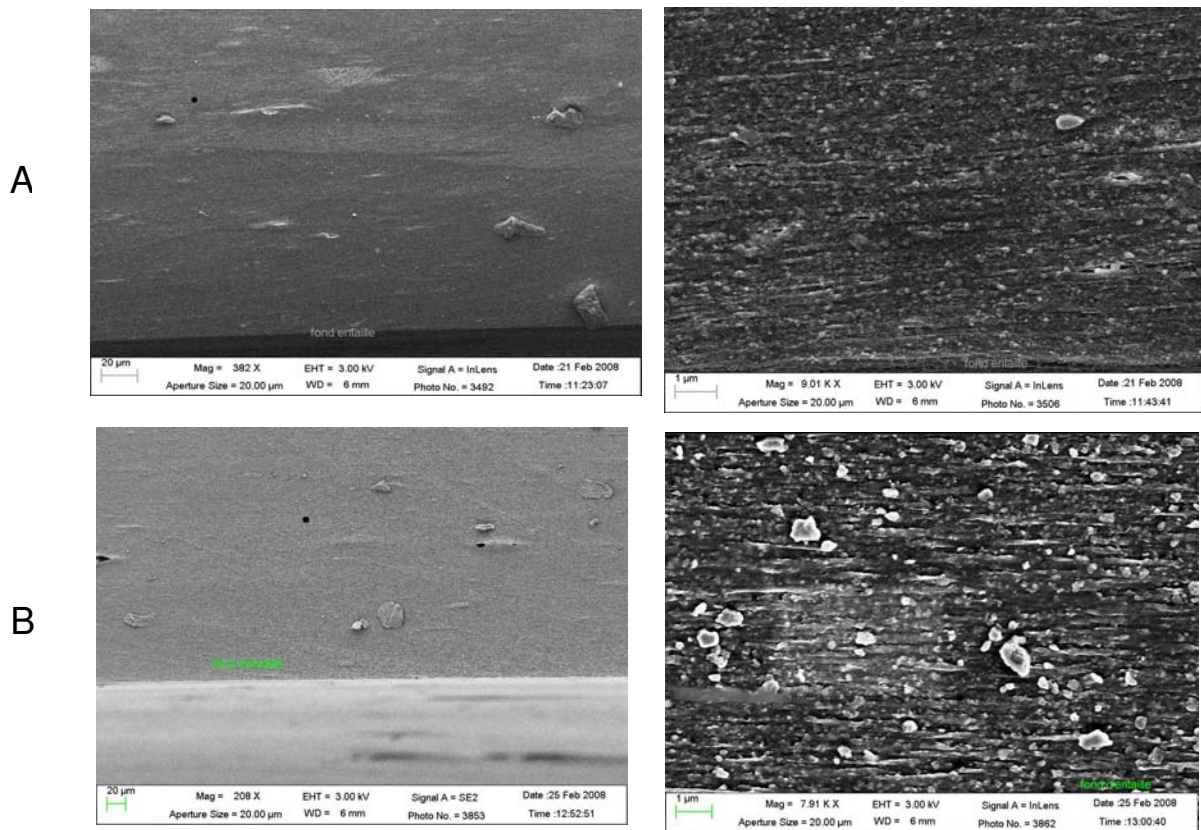


Figure VII-42 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'éprouvette en avant du fond d'entaille, d'éprouvettes de NR noir de carbone (A) et de NR silice-TESPT (B), entaillées à 2 mm et étirées à 280 % de déformation. Les clichés de droite et de gauche sont à des échelles de grossissement différentes.

On n'observe pas sur les clichés de gauche de phénomène de cavitation important en amont de la fissure sur les deux échantillons, hormis à proximité de défaut de taille micrométrique. Sur les clichés à plus gros grossissement (\*8000 environ), on retrouve bien l'organisation fibrillaire observée en fond d'entaille. Des effets liés au moulage rendent peut-être moins visible les charges et les fibrilles. En revanche, on n'observe pas non plus à cette échelle de grosses cavités susceptibles de générer les rotations d'entaille.

## 11. Caractérisation des rotations

### 11.1. Description post mortem des rotations

La Figure VII-43 présente une image MEB post mortem des rotations décrites dans le paragraphe précédent. Alors que la direction de propagation des rotations au cours de l'essai était suivant l'axe de traction, on observe que les rotations sont courbées vers la direction de la pré-entaille, dans la direction opposée à la direction d'avancée de fissure. D'autre part on observe que la taille des rotations augmente avec leur index comme déjà mentionné précédemment. Les premières rotations sont courtes et les dernières plus longues. Dans les paragraphes suivant nous allons analyser plus précisément les caractéristiques géométriques des rotations.

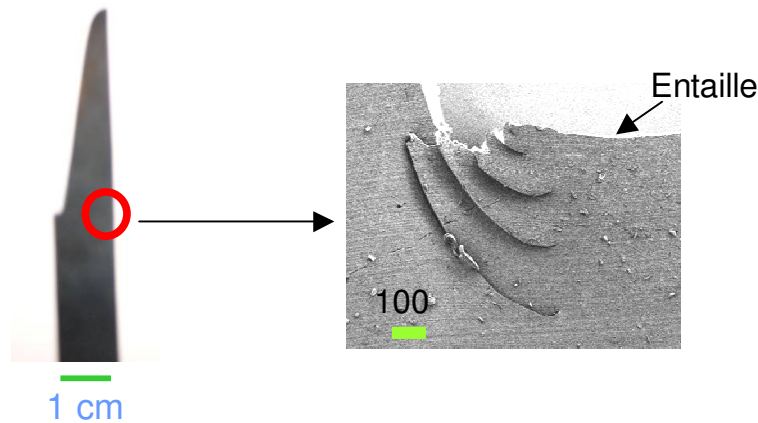


Figure VII-43 : Cliché MEB post mortem des rotations d'entaille (propagation de droite à gauche) observées dans les échantillons de NR renforcé.

### 11.2. Taille caractéristique des rotations

La largeur des rotations, autrement dit la distance entre rotations successives varie peu au cours d'une expérience de traction. Elle doit donc être liée à une propriété intrinsèque du matériau. La propagation de l'entaille est singulière. En effet, une entaille classique se propage en mode I. Il est très rare qu'elle se propage en mode II. Dans ces conditions l'entaille ne se propage pas si elle est parallèle à la contrainte. Dans le cas des rotations d'entaille observées dans le caoutchouc naturel renforcé, c'est le phénomène inverse qu'on observe. L'entaille se propage dans la direction parallèle à la contrainte et semble s'arrêter quand elle est perpendiculaire à la contrainte exercée, comme cela est visible sur la Figure VII-44.

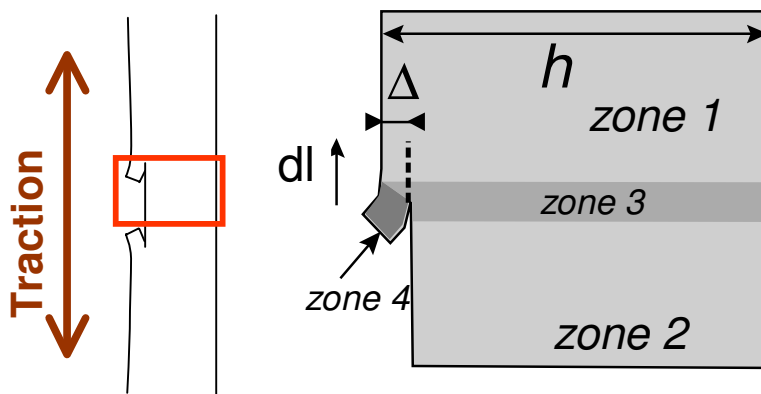


Figure VII-44 : Schéma de la zone de propagation d'une rotation.

Estimons maintenant le taux de restitution d'énergie lors de la propagation de la rotation. Si on considère la propagation d'une rotation de  $dl$ , et qu'on fait un bilan énergétique, on peut considérer que la zone de propagation (zone3) n'a pas été changée, mais qu'elle a juste été tradatée d'une distance  $dl$ . Ainsi en faisant un bilan sur toute l'éprouvette, on peut



considérer que l'on a simplement eu un transfert de matière de la zone 1 vers les zones 2 et 4. Si on considère que l'épaisseur  $\Delta$  de la rotation est très faible devant la largeur de l'éprouvette  $h$ , ce qui est le cas, alors la déformation de la zone 1 peut être considérée comme égale à celle de la zone 2 et il n'y a pas de variation d'énergie pour cette partie du matériau. Il ne reste donc que la partie du matériau transférée de la zone 1 à la zone 4 qui est à l'état relaxée. Le bilan énergétique s'écrit donc

$$G = -\frac{1}{e} \frac{\partial \Delta E}{\partial l} = W\Delta = \Gamma \quad (\text{eq. VII-17})$$

avec  $\Gamma$  l'énergie de création de fissure,  $W$  la densité d'énergie élastique stockée dans le matériau et  $\Delta$  l'épaisseur de la rotation

On observe que l'épaisseur des rotations (dans le prolongement de la pré-entaille), est relativement constante. On a donc une relation linéaire entre  $W$  et  $\Gamma$ , lesquels varieront dans le même sens.

### 11.3. Lien entre la longueur des rotations et les propriétés ultimes ?

La Figure VII-45 montre l'évolution de la contrainte, la déformation, la cristallinité et l'énergie à la rupture en fonction de la longueur totale des rotations d'entaille, pour différentes conditions expérimentales de vitesse de traction et de température.

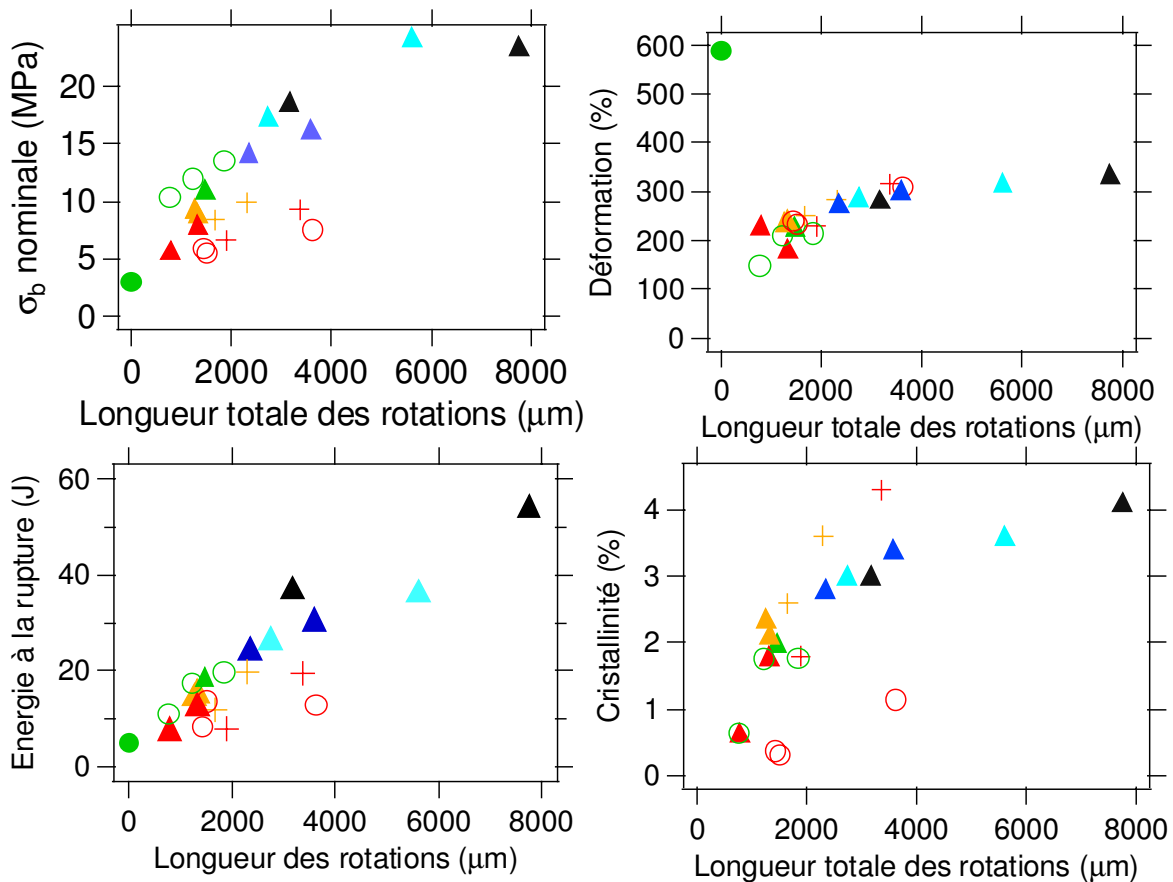


Figure VII-45 : Evolution de la contrainte, la déformation, la cristallinité et l'énergie à la rupture en fonction de la longueur totale des rotations d'éprouvettes de NR noir, entaillées à 2mm environ et étirées à différentes vitesses, (+) 5mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), et (▲) 500mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et différentes

températures (noir) -20°C, (bleu clair) 0°C, (bleu foncé) 10°C, (vert) 40°C, (orange) 60°C. L'énergie à la rupture d'une éprouvette entaillée à 2mm de NR pur est représentée par ●.

On voit qu'il y a une corrélation entre l'énergie à la rupture et la longueur totale des rotations. Les rotations engendrent une création de surface de déchirure plus grande, qui coûte de l'énergie. Plus il y a de rotations, plus il y a d'énergie dissipée. On pourrait approcher ce comportement par une relation linéaire entre l'énergie à la rupture  $E_b$  et la longueur des totales des rotations  $l_{tot}$  :

$$E_b = E_{b0} + kl_{tot} \quad (\text{eq. VII-18})$$

avec  $k \approx 6,5 \text{ J.mm}^{-1}$ . L'ordonnée à l'origine  $E_{b0} \approx 7\text{J}$  correspond à l'ordre de grandeur de l'énergie à la rupture d'un échantillon de NR pur, qui n'a pas de rotation.

Sur la figure on remarque que toutes conditions expérimentales confondues, la déformation à la rupture semble avoir la meilleure corrélation avec la longueur des rotations.

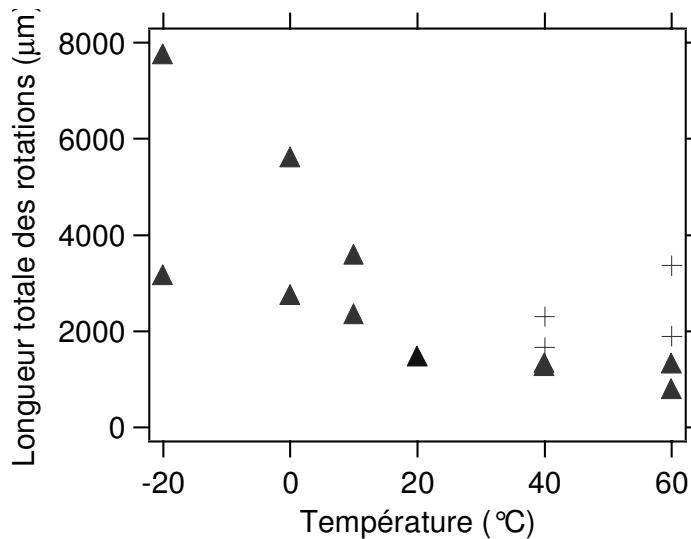


Figure VII-46 : Evolution de la longueur totale des rotations en fonction de la température pour des éprouvettes de NR noir entaillées à 2mm et étirées à , (+) 5mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), et (▲) 500mm/min ( $\dot{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) .

La Figure VII-46 présente l'évolution de la longueur totale des rotations en fonction de la température pour des éprouvettes entaillées à 2mm. On observe une bonne corrélation entre la longueur totale des rotations et la température. Plus la température est élevée, moins les rotations sont longues.

La vitesse semble également avoir un effet sur la longueur des rotations, en effet, les échantillons étirés à plus faible vitesse ont des rotations plus longues.

On remarque sur la Figure VII-47, que la silice a un comportement proche de celui du noir de carbone.

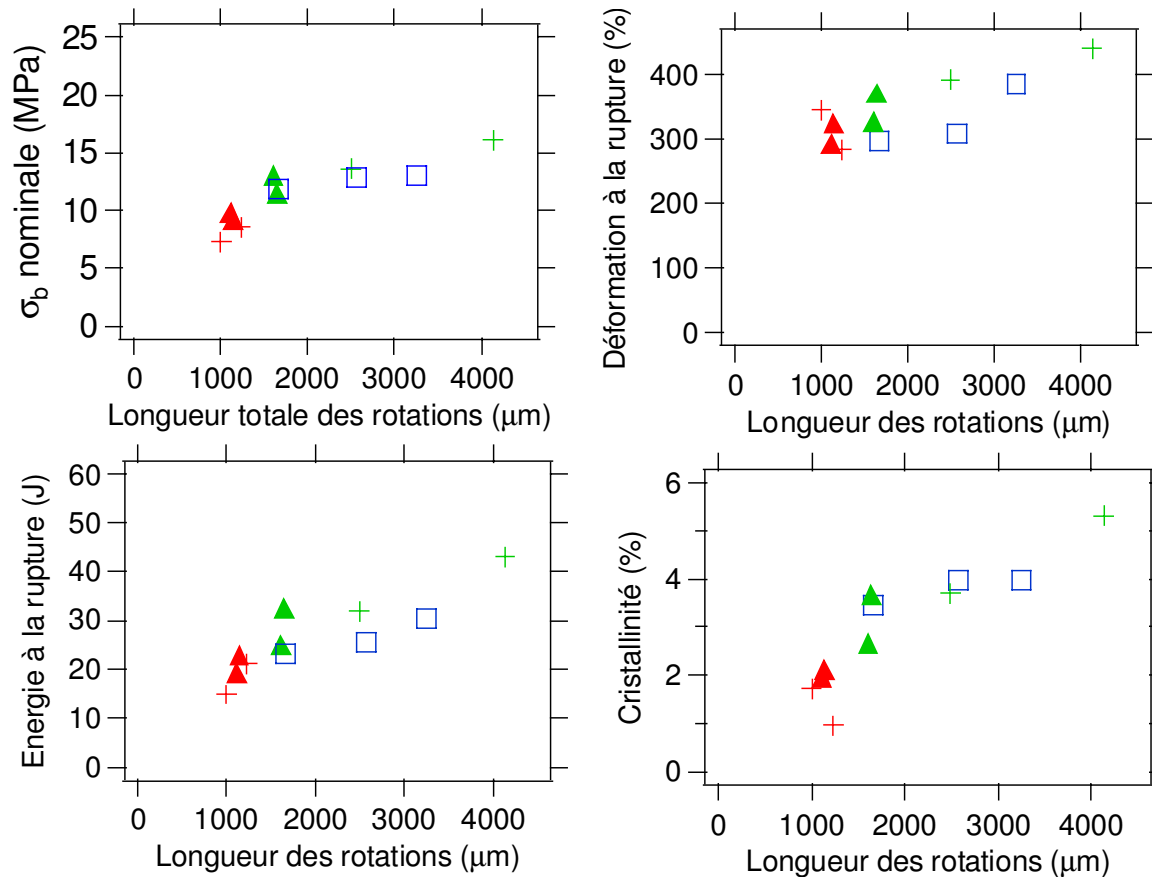


Figure VII-47 : Evolution de la contrainte, la déformation, la cristallinité et l'énergie à la rupture en fonction de la longueur totale des rotations d'éprouvettes de NR silice-TEPT entaillées à 2 mm étirées à différentes vitesse et température. (▲) 500 mm/min, (□) 50 mm/min, (+) 5 mm/min, (bleu) 20°C, (vert) 40°C, (rouge) 60°C.

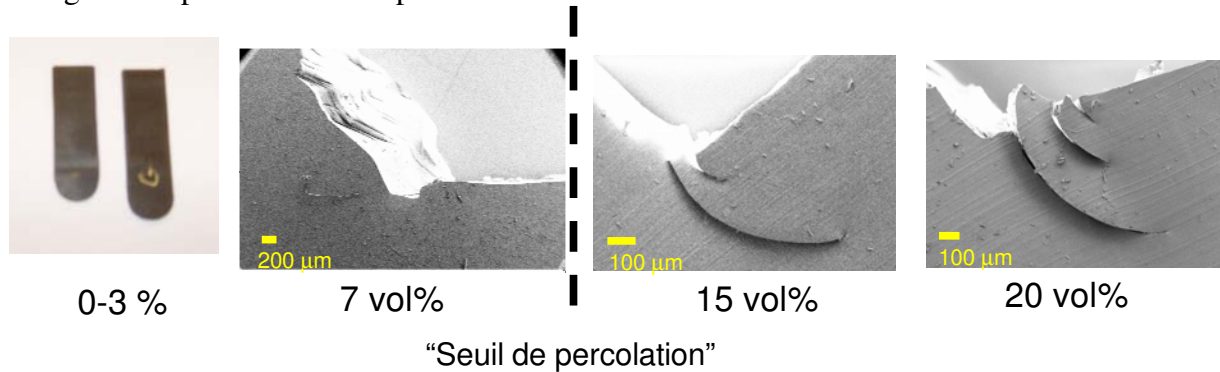
## 12. L'origine des rotations

Après avoir étudié le lien entre les rotations et les propriétés ultimes du matériau, on s'intéresse maintenant à l'origine des rotations, qu'est ce qui engendre leur apparition ? La comparaison de systèmes chargés et non chargés et de matrice de SBR et de NR, nous a permis de mettre en évidence que la cristallisation induite et la présence de charges sont deux paramètres essentiels pour l'apparition de rotations lors de la propagation de fissures. On va donc s'intéresser dans ce paragraphe à l'influence des charges (quantité et interface charge-matrice) sur la présence des rotations.

### 12.1. Influence du taux de charge

La présence de charges dans la matrice de NR est indispensable à l'apparition des rotations. La question que l'on se pose est de savoir comment le nombre de rotations évolue avec le taux de charge, et s'il existe un taux minimal pour avoir des rotations. La Figure VII-48 présente les clichés MEB post mortem d'éprouvettes à taux variable en silice, de 0 à 18,25%. On remarque que dans le cas où l'échantillon ne contient que 2,2% de silice, il n'y a pas de rotations, comme dans le cas d'une éprouvette de NR pur. L'éprouvette de NR contenant 7% de silice ne présente qu'une seule rotation, celle qui conduit à la rupture finale. En revanche on observe plusieurs rotations et d'aspect semblable sur les éprouvettes à 13,6 et 18,25%. Il

existe donc un seuil limite du taux de charge en dessous duquel aucune rotation n'est observée. Ce seuil se situe aux alentours de 8% de charge en fraction volumique. Ce taux de charge correspond au seuil de percolation de la silice.



**Figure VII-48 : Clichés MEB post mortem d'éprouvettes de NR silice chargé avec différents taux, entaillées à 2 mm.**

La présence des charges ne suffit pas à générer des rotations. En effet pour des faibles taux de charge, aucune rotation n'est observée. En revanche quand le taux de charge est suffisant pour « percoler », des rotations sont observées. Le seuil de percolation de la silice est défini comme étant la quantité de silice nécessaire à l'apparition de l'effet Payne. La percolation des charges forme ainsi un réseau secondaire à l'intérieur de la matrice. Des expériences de conductimètre sur des éprouvettes chargées avec du noir de carbone, ont permis à Yamaguchi *et al*[13] de mettre en évidence une modification de la dispersion des charges. En effet sous traction, les agrégats de charge ont tendance à s'aligner dans la direction de traction. On peut supposer que ce phénomène d'alignement des charges est également présent dans les matrices chargées avec de la silice. Cette organisation des charges a pour effet d'accentuer l'anisotropie du matériau. Toutefois elle n'explique pas seule la présence des rotations (aucune rotation n'est observée dans le SBR chargé).

### 12.2. Influence de l'interface charge matrice

Le taux de charge a une influence sur l'apparition des rotations et leur nombre. Il est intéressant de se demander si ce qui importe est la fraction volumique de charges ou la force des interactions à l'interface charge-matrice. On s'intéresse donc maintenant à l'influence de l'interface charge matrice sur la propagation de fissure. On sait déjà que les échantillons chargés avec du noir de carbone ou de la silice ne présentent pas beaucoup de différences. La Figure VII-49 présente l'énergie à la rupture en fonction de la profondeur d'entaille pour l'échantillon NR silice-octéo qui est chargé avec 18,25% de silice, et un agent de recouvrement. On remarque que les densités d'énergie nécessaires à la propagation de fissure de différentes longueurs sont similaires à ceux des échantillons de NR chargé avec du noir de carbone ou de la silice et du TESPT. Ces échantillons sans couplage charge-matrice présentent également des rotations de longueurs comparables aux échantillons renforcés. On peut donc en déduire qu'ici la nature de l'interface charge-matrice n'a pas d'influence sur l'existence des rotations. Cela signifie également que le phénomène de rotation d'entaille ne prend pas naissance à l'interface entre les charges et la matrice.

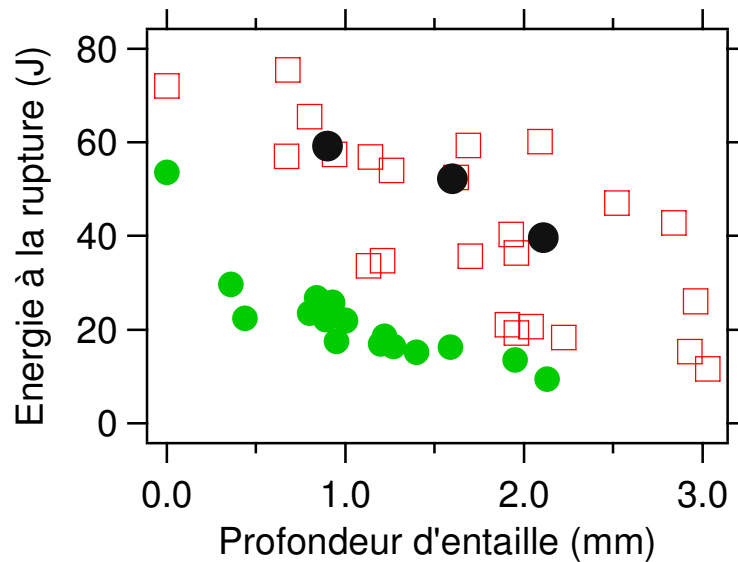


Figure VII-49 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la profondeur d'entaille pour des éprouvettes de NR silice-TESPT (□), NR pur (●) et du NR silice-octéo (●).

### 12.3. Mise en évidence du rôle de l'anisotropie

Afin de mettre en évidence l'importance de l'anisotropie du matériau dans la présence des rotations, nous allons précycler à grande déformation les éprouvettes, la courbe de précyclage est indiquée Figure VII-50. Le changement comportement après un certains nombre de cycle suggerer qu'il existe une organisation des chaînes et/ou des charges rémanente, rendant ainsi le matériau anisotrope. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié les propriétés mécaniques dans les deux directions : direction de traction (a) et la direction perpendiculaire (b), comme indiqué sur la Figure VII-50.

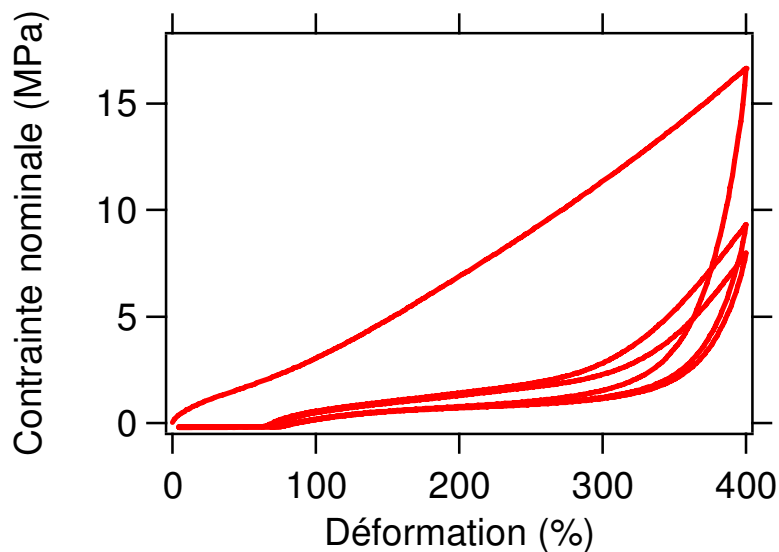


Figure VII-50 : Coubre contrainte nominale déformation (rapportée à la longueur initiale) pour un essai de cyclage à 160 mm de déplacement de la traverse.

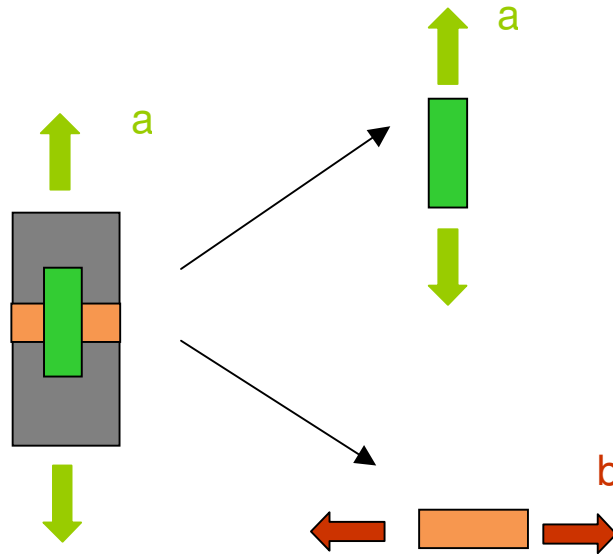


Figure VII-51 : Schéma des éprouvettes et des directions de traction testées

Afin de vérifier l'existence d'une anisotropie rémanente suite au précyclage, le module linéaire a été mesuré dans les deux directions. Les résultats obtenus sont présentés Figure VII-53. On les compare aux modules présentés Figure VII-52 mesurés dans les deux directions avant le précyclage. (les mesures ont été effectuées sur un rhéomètre Ares)

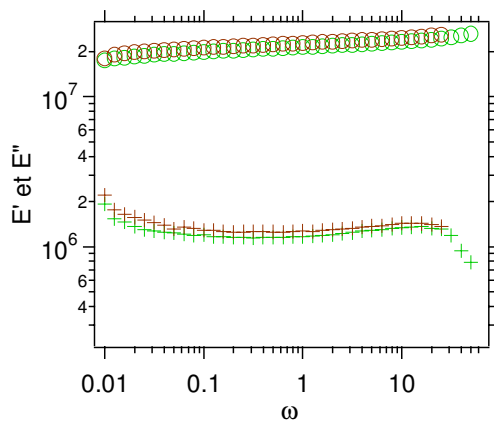


Figure VII-52 : Evolution des modules  $E'$  (O) et  $E''$  (+) en fonction de la pulsation dans la direction de cyclage (vert) et dans la direction perpendiculaire (marron). Echallions non précyclés.

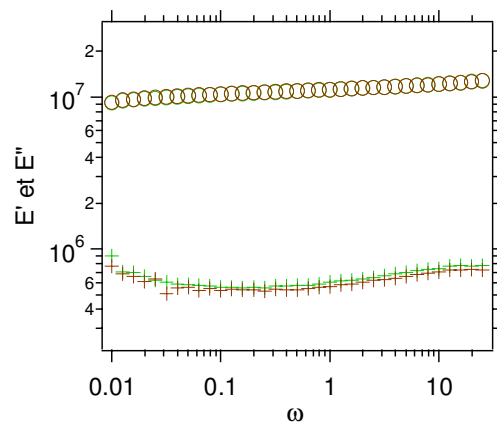


Figure VII-53 : Evolution des modules  $E'$  (O) et  $E''$  (+) en fonction de la pulsation après 3 cycles à 400% de déformation dans la direction de cyclage (vert) et dans la direction perpendiculaire (marron)

Avant précyclage, les modules mesurés dans les deux directions sont égaux, le matériau est bien isotrope pour les faibles déformations. Après précyclage, on n'observe également aucune anisotropie du matériau. Le précyclage n'induit donc pas d'anisotropie rémanente à faible déformation, ce qui peut être interprété comme la conséquence d'une relaxation de toutes les chaînes, et d'un retour dans un état de pelote statistique. En revanche, on observe bien une diminution du module élastique et du module de perte (effet Mullins).

Il aurait été intéressant de mesurer le module aux grandes déformations pour identifier une éventuelle anisotropie, mais cela n'a pas été possible à cause de la taille des éprouvettes. Les mors permettent de cycliser des éprouvettes de 30 mm de large ; les éprouvettes de type B ont une longueur maximale de 30 mm. Or, la taille minimale des éprouvettes que l'on peut utiliser avec les mors de la machine de traction est de 35 mm, par conséquent cette hypothèse n'a pas pu être validée.

On s'intéresse maintenant à l'influence du précyclage sur la propagation d'entaille. Pour ce faire, on travaille avec des éprouvettes possédant une entaille de 2 mm. Les éprouvettes sont étirées jusqu'à la rupture. La contrainte nominale à la rupture est seulement de 7 MPa quand on tire dans la direction perpendiculaire à la direction de précyclage, de 19 MPa dans l'autre direction, ce qui montre qu'on a bien une anisotropie rémanente des propriétés du matériau à grande déformation. Ce résultat est également à rapprocher du mode de propagation. L'éprouvette avec la plus faible contrainte à la rupture ne présente qu'une seule rotation courte, comme le montre la Figure VII-54a. En revanche l'éprouvette avec la plus grande contrainte à la rupture (étiré parallèlement à la direction de précyclage) présente de nombreuses rotations, comme on peut le voir sur la Figure VII-54b. Cela indique que la matrice se déchire beaucoup plus facilement dans la direction de précyclage. Dans ce cas aussi la contrainte à la rupture reste corrélée à la longueur des rotations (cf Figure VII-47)

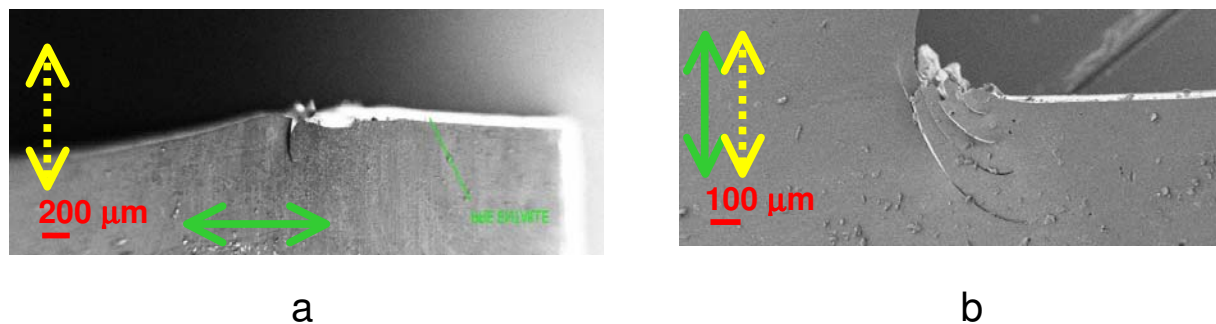


Figure VII-54 : Clichés post mortem de microscope électronique à balayage d'une éprouvette de NR silice- TESPT, précyclée 3 fois à 400% , puis entaillée et (a) étirée dans la direction de précyclage, et (b) étirée dans la direction perpendiculaire à la direction de précyclage. La double flèche verte continue indique la direction de précyclage, la flèche jaune pointillée indique la direction de traction.

### 13. Discussion

Après avoir décrit la propagation des rotations et le lien qu'il existe entre leurs dimensions et les propriétés ultimes, il est intéressant de discuter les phénomènes responsables de l'amorçage, la propagation et enfin l'arrêt des rotations.

Dans un premier temps, discutons des phénomènes responsables de l'amorçage des rotations. Les différentes expériences présentées dans ce chapitre ont montré la nécessité d'avoir trois éléments pour pouvoir générer des rotations : des charges, de la cristallisation induite, et une entaille.

En effet, la présence d'une entaille est nécessaire à l'amorçage des rotations : aucun phénomène de ce type n'est observé dans les éprouvettes non entaillées. La rupture des éprouvettes non entaillées est également due à la propagation d'une fissure. On peut se demander en quoi la propagation de cette fissure diffère de la propagation d'une entaille. Une interprétation possible est liée au fait que la rupture d'une éprouvette non entaillée se fait par

percolation de cavités présentes dans toute l'épaisseur de l'éprouvette. En conséquence, le matériau peut être vu comme homogène.

Dans la première phase de l'essai de traction, l'entaille s'ouvre sans se propager : elle prend au début une forme elliptique, ce qui engendre localement en fond d'entaille une concentration des contraintes, et une très forte anisotropie du matériau.

Après l'apparition de la première rotation, le fond de l'entaille n'est plus courbé : il est plat. On ne peut plus parler d'amplification des contraintes en fond d'entaille. Si on part sur le modèle simpliste d'une éprouvette avec deux sections de largeur différentes on retombe dans le cas de l'éprouvette non entaillée et aucune rotation ne devrait être observée.

Or d'autres rotations apparaissent ; cela implique qu'elles aient été amorcées et donc que le bord ne soit pas rigoureusement plat. Plusieurs hypothèses peuvent être alors avancées pour expliquer la présence d'un défaut jouant le rôle d'entaille :

Un défaut issu de la fabrication (bulle d'air, charge mal dispersée etc..) à l'intérieur de la matrice pourrait jouer le rôle de pré entaille et amorcer la rotation suivante. Mais on observe que la distance entre les rotations est quasi constante, et que le nombre de rotations est le même pour différentes éprouvettes. Si un défaut était à l'origine de cette propagation, on ne pourrait avoir une telle régularité. Toutefois la contrainte à laquelle apparaissent les rotations présente un caractère statistique qui pourrait provenir de défauts de différentes tailles.

Une autre hypothèse pour expliquer la présence des rotations est l'apparition de cavitation en fond d'entaille. En effet, on peut supposer qu'à grande déformation le matériau cavite, les origines de la cavitation pourraient être une décohésion de l'interface charge matrice (mais cela n'a pas été observé). Ou plus simplement la nucléation de cavités au sein de la matrice liée à l'apparition de l'organisation fibrillaire. Les cavités seraient alors allongées dans la direction de traction. La coalescence de plusieurs cavités entraînerait l'apparition des rotations.

On s'intéresse maintenant aux phénomènes responsables de la propagation des rotations.

Le suivi vidéo de la propagation de fissure tend à montrer que la propagation dans la direction perpendiculaire à la direction de traction se fait par la rupture successive de fibrille. La rupture de fibrille permet de récupérer l'énergie élastique qu'elle stockait. Quand un certains nombres de fibrilles ont été rompues, on a récupéré suffisamment d'énergie pour la rotation se propage dans la direction de traction.

Les rotations successives ne se propagent que sur une certaine distance. Nous allons donc discuter des phénomènes qui pourraient être responsable de l'arrêt de la propagation.

Dans un premier temps on observe un avancement de la rotation puis éventuellement une augmentation de la vitesse de propagation d'entaille, avant qu'elle ne ralentisse ou ne s'arrête quand elle a rejoint le bourrelet. On observe de temps en temps que la rotation suivante se propage avant que la rotation en cours n'ait eu le temps de s'arrêter. Les phénomènes d'arrêts et d'amorçage des rotations semblent donc décorrélés. Il se peut donc que la rotation ne s'arrête pas mais que sa vitesse de propagation diminue. En effet, si on tient compte de la variation de largeur, qui n'est plus négligeable quand on atteint le bourrelet puisqu'elle représente 10% de la largeur totale de l'échantillon on observe une diminution de l'énergie restituée, laquelle engendre une diminution de la vitesse de propagation. L'arrêt définitif de la propagation n'ayant lieu que lorsque les deux bords de la rotation sont à l'état relaxé (*i.e.* la rotation suivante l'a rattrapée)



La présence des rotations est liée à la grande anisotropie qui règne dans l'échantillon. Cette anisotropie est liée à la fois à la cristallisation induite mais aussi à la présence de charges. Il serait possible que la présence de charge combinée à un taux d'étirement local très important, soit à l'origine des rotations, le rôle de la cristallisation dans ce cas serait indirect. Il permettrait au matériau d'atteindre un très fort taux d'étirement local. Yamaguchi[13] ont mis en évidence par des mesures de conductimétrie que les charges avaient tendance à s'aligner dans la direction de traction. On peut alors supposer que pour avoir un réseau de charges anisotrope, aligné dans la direction de traction il faut atteindre un rapport d'étirement égal ou supérieur à  $\lambda=3$ . (Cette valeur correspond au seuil de cristallisation du NR pur. On remarque que toutes les éprouvettes de SBR entaillées ont rompu à des rapports d'étirement inférieurs à  $\lambda=3$  et toutes les éprouvettes de NR renforcées ont rompu à des rapports d'étirement supérieurs à  $\lambda=3$ )

Ainsi pour des taux de charge inférieurs au seuil de percolation, ce second réseau, source d'anisotropie (due aux charges) ne pourrait pas se former. On n'observe donc pas de rotations. Cette hypothèse impliquerait donc qu'il serait possible d'observer des rotations d'entailles dans des matériaux qui ne cristalliseraient pas mais qui supporteraient des taux de déformations important. La rupture finale ayant lieu quand on a rupture de ce second réseau.

### **14. Conclusion**

L'étude menée dans ce chapitre sur la propagation de fissure dans les élastomères chargés a permis une meilleure compréhension du phénomène. Dans un premier temps, il a été mis en évidence que l'ajout de charges, en plus d'améliorer le renfort des élastomères permettait d'améliorer la résistance à la propagation de fissure.

Il existe de nombreux modes de propagation de fissure et parmi eux le phénomène de rotation d'entaille a pu plus particulièrement être étudié. Nous avons ainsi montré que la présence de rotations améliorerait considérablement les propriétés ultimes du matériau.

Nous avons montré que trois paramètres étaient nécessaires à l'apparition des rotations : la présence de charges, la cristallisation induite et l'existence d'une pré entaille.

Pour la première fois ce phénomène a été caractérisé en détails : par suivi vidéo d'une part, montrant ainsi la dynamique d'apparition et de propagation des rotations ; et par caractérisation *post mortem* au microscope électronique à balayage d'autre part. Nous avons donc pu mesurer les tailles caractéristiques des rotations et établir le lien entre les rotations et les caractéristiques de la rupture, à savoir le taux de restitution d'énergie et l'énergie à la rupture.

Nous avons également montré que la nature de l'agent d'interface n'avait pas d'effet visible sur les rotations d'entaille. Il n'a pas non plus été observé de différences significatives entre les systèmes de renforts à base de noir de carbone et de silice concernant la propagation des rotations, hormis le blanchiment observé en fond d'entaille dans les éprouvettes de NR silice.

Enfin, nous avons mis en évidence la nécessité d'un taux de charge supérieur au seuil de percolation pour pouvoir observer des rotations.

Cette étude a également permis de confirmer l'organisation fibrillaire des matériaux sous tension en fond d'entaille.

Références bibliographiques

1. A.KADIR and A.G.THOMAS Tear behavior of rubber over a wide range of rates, *Rubber chemistry and technology*, 1980, vol 54, p.15 - 23
2. B.N.J.PERSSON, O.ALBOHR, G.HEINRICH, and H UEBA Crack propagation in rubber-like materials, *journal of physics : Condensed matter*, 2005, vol 17, p.1071 - 1142
3. K.TSUNODA, J.J.C.BUSFIELD, C.K.L.DAVIES, and A.G.THOMAS Effect of materials variables on the tear behaviour of a non-crystallising elastomer, *journal of materials science*, 2000, vol 35, p.5187 - 5198
4. G.R.HAMED and N.RATTANASOM Effect of density on cut growth in gum natural rubber vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 2002, vol 75, p.323 - 332
5. G.R.HAMED and N.RATTANASOM Effect of crosslink density on cut growth in black-filled natural rubber vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 2002, vol 75, p.935 - 941
6. G.R.HAMED and A.A.AL-SHENEPPER Effect of carbon black concentration on cut growth in NR Vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 2008, vol 76, p.436 - 459
7. G.J.LAKE Fracture mechanics and its application to failure in rubber articles, *Rubber chemistry and technology*, 1983, vol 76, p.567 - 591
8. G.J.LAKE, A.SAMSURI, S.C.TEO, and J.VAJA Time-dependent fracture in vulcanized elastomers, *Polymer*, 1991, vol 32, p.2963 - 2975
9. A.N.GENT and C.T.R.PULFORD Micromechanics of fracture in elastomers, *journal of materials science*, 1984, vol 19, p.3612 - 3619
10. G.J.LAKE, C.C.LAWRENCE, and A.G.THOMAS High-speed fracture of elastomers : Part 1, *Rubber chemistry and technology*, 2000, vol 73, p.801 - 817
11. J.F.BOUDET and S.CILIBERTO Interaction of sound with crack propagation : an equation of motion for crack tip, *Physica D*, 2000, vol 142, p.317 -
12. S.TRABELSI, P-A.ALBOUY, and J.RAULT Stress-Induced crystallization around a crack tip in natural rubber, *Macromolecules*, 2002, vol 35, p.10054 - 10061
13. K YAMAGUCHI, J.J.C.BUSFIELD, and A.G.THOMAS Electrical and mechanical behavior of filled elastomers. I. The effect of strain., *Journal of polymer science*, 2003, vol 41, p.2079 - 2089
14. A.G.THOMAS The development of fracture mechanics for elastomers, *Rubber chemistry and technology*, 1995, vol 67, p.G50 - G60



## VIII. Conclusion Générale

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de la résistance à la propagation d'entaille du caoutchouc renforcé.

L'ajout de charges renforçantes améliore considérablement les propriétés d'usage, en particulier les propriétés ultimes. En termes de propriétés physiques et mécaniques, des propriétés qualitativement différentes de celles de la matrice pure apparaissent : module complexe dépendant de la température, forts effets non linéaires (effet Payne), forte dissipation, effets d'hystérèse et de recouvrance (effet Mullins). Nous avons donc étudié les paramètres du matériau ayant une influence sur les propriétés à savoir : la nature de la matrice élastomère (caoutchouc naturel ou synthétique), la nature des charges renforçantes (noir de carbone ou silice), leur fraction volumique, leur état de dispersion dans le matériau, et enfin la nature et/ou la force des interactions aux interfaces charge/matrice. Dans le cas de la silice, les interactions sont contrôlées par des agents d'interface (couplage/recouvrement).

Nous avons ainsi pu vérifier que la nature de la matrice, caoutchouc naturel ou caoutchouc synthétique modifiait l'amplitude de l'effet Payne. Les effets non linéaires augmentent avec la fraction volumique de charge et la force de l'interface.

Le caoutchouc naturel a la particularité de cristalliser sous traction. Ce phénomène est très sensible aux différentes formulations et a un effet très important sur les propriétés mécaniques et ultimes du matériaux. Nous avons donc mesuré quantitativement la cristallisation induite au cours de cycles de traction et jusqu'à la rupture, dans chacune des formulations. Cela a permis de mettre en évidence le peu d'influence du type de charge sur le seuil de cristallisation de la valeur à la rupture, et la diminution de seuil de cristallisation avec la fraction volumique de charge. Nous avons également montré que les échantillons de caoutchouc naturel renforcé cristallise sur toute la plage de température testée (de 0°C à 80°C), et que **le taux de cristallisation à la rupture est toujours de l'ordre de 13%. Dans le cas de la silice, la présence ou non de couplages covalents entre charges et matrice élastomère n'a pas ou très peu d'effet sur la cristallisation, bien qu'ils aient un effet important sur les propriétés mécaniques.** L'étude de l'orientation des cristallites a permis de montrer que la cristallisation avait lieu dans les zones fortement orientées dans l'axe de la traction. **Nous pensons que cela indique que les charges ne sont donc pas des points de nucléations.**

Nous avons ensuite étudié le comportement en traction simple d'échantillons pré-entaillés. Dans une approche macroscopique, nous relierons la propriété ultime (énergie stockée à la rupture) aux différents modes de propagation de l'entaille. Nous avons montré que l'énergie à la rupture diminuait quand la vitesse de traction ou la température augmentait.

Nous avons aussi montré que la plus grande résistance à la propagation d'entaille du caoutchouc naturel renforcé est corrélée à la présence d'instabilités spectaculaires de la direction de propagation (phénomène de rotation d'entaille). La présence des rotations est spécifique aux échantillons de caoutchouc naturel renforcé et pré-entaillé. Pour présenter des rotations la fraction volumique de charge doit être supérieur au seuil de percolation. Les mécanismes physiques à l'origine de la rotation d'entaille ne sont pas bien compris. Nous

avons identifié un paramètre important qui est la longueur totale des rotations, laquelle augmente avec l'énergie de rupture et semble bien corrélée au rapport d'étirement à la rupture. L'épaisseur des rotations quant à elle, semble liée aux propriétés intrinsèques du matériau. Nous avons également suivi la propagation des rotations à différentes échelles : la longueur des rotations augmente avec le niveau de contrainte auquel elles apparaissent. La présence de rotation ne modifie pas de façon mesurable l'allure de la courbe contrainte déformation, sauf si la vitesse de propagation des rotations est proche de la vitesse de traction. La combinaison de la cristallisation induite et de la présence des charges induit dans le matériau une très grande anisotropie des propriétés élastiques qui pourrait être à l'origine des rotations. Cette anisotropie est en partie visible par l'organisation fibrillaire observée en fond d'entaille.

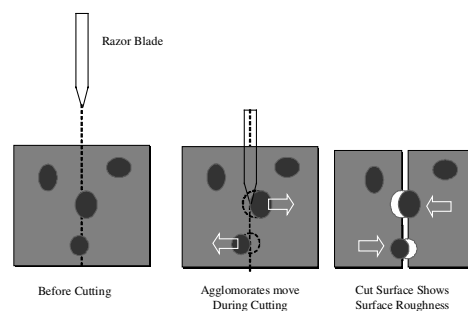
## **IX. Annexe**

## **Annexe1 : Mesure de la dispersion macroscopique**

La dispersion des charges est un paramètre important pour caractériser la qualité d'un mélange et obtenir de bonnes propriétés de renfort. Afin de pouvoir caractériser rapidement cette dispersion, un nouvel appareil, le Dispergrader 1000NT, a été développé et est commercialisé par le société Techpro. Sa simplicité d'usage, et sa rapidité d'analyse en font un outil très utilisé. Nous allons donc dans cette annexe expliquer le principe de fonctionnement de cet appareil et des informations qu'il permet d'obtenir.

### **Préparation de l'éprouvette.**

Les éprouvettes utilisées sont des plots ( ). A l'aide d'une lame de rasoir, le plot est découpé en deux dans le sens de la hauteur, générant ainsi deux nouvelles surfaces non polluées par les particules et poussières environnantes. La demi éprouvette est ensuite introduite dans l'appareil, la nouvelle surface étant placée face au détecteur. La différence de rigidité entre la matrice et les charges, va induire une rugosité de surface, puisqu'en effet une partie des charges dépassera. Cette particularité sera utilisée pour la mesure de la dispersion.



**Figure IX-1 : Schéma de préparation d'une éprouvette.**

### **Principe de la mesure.**

La mesure de la dispersion des charges se base sur la rugosité de la surface. En effet comme expliqué précédemment les gros agglomérats de charges dépasseront de la surface de caoutchouc ou laisseront leurs empreintes. Un faisceau de lumière incident, avec une incidence de 30°, vient éclairer la surface de l'éprouvette. Parallèle à la surface, une caméra enregistre en échelle de gris la lumière réfléchie par la surface. La zone d'observation est de 2,1\*1,6 mm<sup>2</sup>. Les agrégats apparaissent clairs et la matrice sombre. Un traitement numérique convertit l'image en noir et blanc.

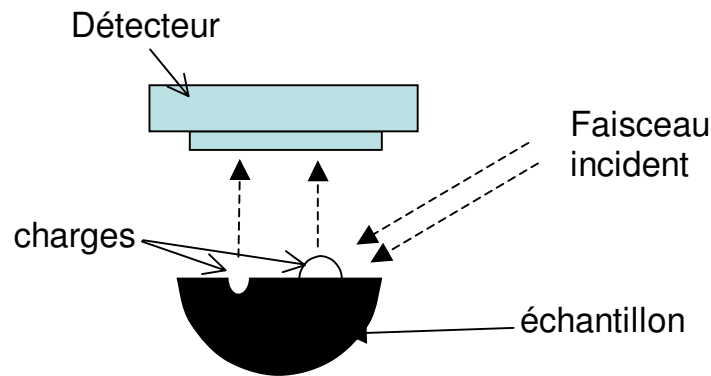


Figure IX-2 : Schéma de fonctionnement du Dispergrader.

Il existe différentes manières de quantifier la qualité de la dispersion.

Une première quantification se fait par comparaison de l'image avec des clichés d'échantillons étalons. Les images de référence sont classées par ordre croissant de la moins bien à la mieux dispersée. En fonction du positionnement de l'image obtenue, une valeur X est attribuée à la dispersion. X est comprise entre 1 et 10. L'inconvénient de cette mesure est sa subjectivité et la dépendance de la grandeur obtenue vis-à-vis de l'échelle de référence.

Une mesure plus quantitative de la dispersion peut également être effectuée. L'image obtenue par la caméra est codée en niveaux de gris. Un traitement informatique la transforme en noir et blanc. La seconde analyse possible du cliché est basée sur le nombre de pixels blancs.

En effet, une méthode pour quantifier la dispersion est de mesurer le pourcentage total de surface blanche sur l'image.

Le décompte des pixels permet également de tracer un histogramme de dispersion des tailles d'agrégats. En effet, l'appareil est capable de détecter des agrégats dont la taille est supérieure à 23  $\mu\text{m}$ . Pour détecter les agrégats d'une certaine taille, le logiciel compte les îlots ayant un nombre de pixels bien défini correspondant à cette taille d'agrégat sondée. Il peut ensuite calculer la densité d'agrégat par unité de surface.

A partir de la mesure des pixels une grandeur sans dimension, notée Y a été introduite pour quantifier la qualité de la dispersion. :

$$y = 10 - 9 * \frac{N_w}{0.19 * N_{tot}}$$

avec  $N_w$  le nombre de pixel associé a une certaine taille d'agrégat, et  $N_{tot}$  le nombre total de pixel de l'image. La valeur de y varie entre 1 et 10. 1 correspond à une mauvaise dispersion de la charge, c'est-à-dire que 19% de la surface de l'image est blanche. Et 10 correspond à une très bonne dispersion des charges, c'est-à-dire que le nombre de pixels blancs est très petit devant le nombre de pixels de l'image ; autrement dit, la plupart des agrégats ont une taille inférieure au micron.

Enfin une 3<sup>ème</sup> grandeur, Z proposé par Otto et al.[1] permet une meilleure évaluation de la dispersion des charges. La mesure s'effectue sur les agrégats ayant une taille comprise entre 3 et 60  $\mu\text{m}$ .



$$Z = 100 - \frac{N_w}{0.35 * N_{tot}}$$

avec  $N_w/N_{tot}$  la fraction surfacique de blanc sur l'image. Le paramètre Z varie entre 0 (très mauvaise dispersion) et 100 (très bonne dispersion).

### Exemple de mesures faites au Dispergrader.

Afin d'illustrer les données fournis par le Dispergrader, observons deux échantillons de caoutchouc renforcé. La Figure IX-3 montre l'image prise par l'appareil pour un échantillon dans lequel la silice est bien dispersée. La Figure IX-4 présente l'image obtenue pour un échantillon dans lequel la silice est moins bien dispersée. La différence de qualité de la dispersion est déjà visible à l'œil. En effet on observe de nombreux gros agrégats sur la Figure IX-4.

Le Tableau 13 présente les résultats obtenus à partir de l'analyse de l'image et du décompte des pixels. La valeur du paramètre est bien plus élevée dans l'échantillon bien dispersé. Il est intéressant de noter que l'échantillon mal dispersé présente quand même un taux de dispersion de 82%, ce qui n'est pas négligeable



Figure IX-3 : Image prise au Dispergrader d'un échantillon de caoutchouc chargé avec de la silice bien dispersée.

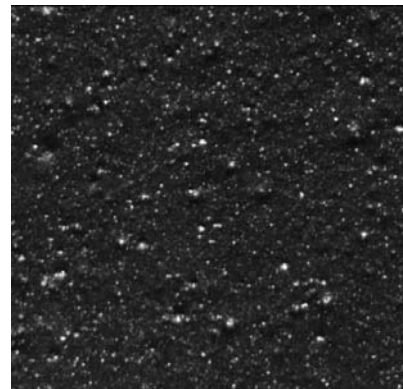


Figure IX-4 : Image prise au Dispergrader d'une éprouvette de caoutchouc chargé avec de la silice mal dispersée.

	Bonne dispersion	Mauvaise dispersion
X:	10.47	5.71
Y:	9.7	7.5
% Surface blanche	2.81	11.75
Taille moy agrégats:	10.27	12.52
écart type taille des agrégats:	6.03	7.78
% Dispersion:	97.96	81.11
Z%:	92	67

Tableau 13 : Récapitulation des données fournies par le Dispergrader.

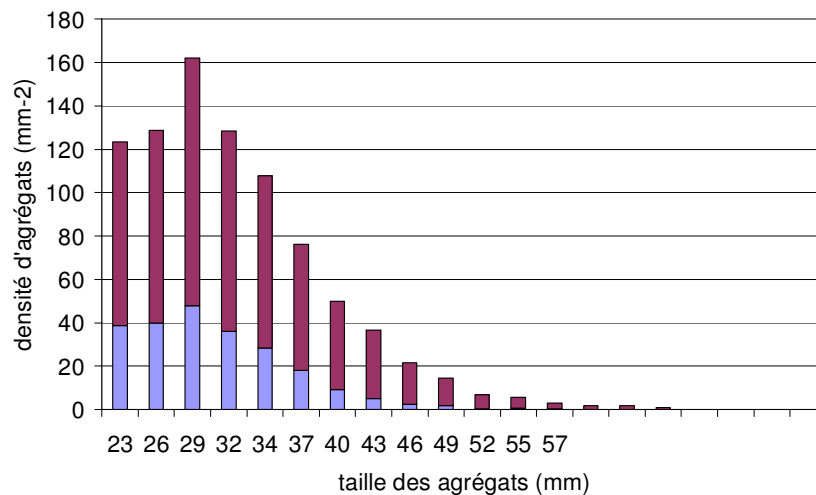


Figure IX-5 : Dispersion de la densité d'agrégats en fonction de leur taille.

### Conclusion

Le Dispergrader permet d'évaluer rapidement la qualité de la dispersion d'un mélange. Toutefois, cet appareil présente quelques inconvénients. En effet, il effectue une mesure en surface et suppose donc que ce qui est observé est le reflet de l'arrangement tri-dimensionnel. De plus il ne détecte pas les objets dont la taille est inférieure au micron, qui pourtant représentent une grande partie des agrégats de silice. Il ne caractérise donc pas complètement la dispersion. Pour avoir une description plus précise de la dispersion, il faut approfondir l'étude à l'aide d'analyse microscopique, suivi d'une analyse d'image similaire à celle effectuée par le Dispergrader, ou utiliser la diffraction des rayons X pour sonder la matière en volume, à des échelles de taille caractéristique plus petites.

Références bibliographiques

1. S.OTTO O.RANDL and O.GONCALVES New reference value for the description of filler dispersion with the dispergrader 1000NT, *Kauttschuk Gummi Kunststoffe*, 2005, vol 58, p.390 - 393

## **Annexe 2 : Résultats des tests caractéristiques des formulations**

Afin de caractériser les formulations et de pouvoir les comparer entre elle, différentes mesures des propriétés physiques, et des propriétés plus spécifiques à l'application pneumatique sont effectuées. Dans cette annexe nous présenterons dans une première partie les différents tests effectués, puis dans une deuxième partie nous montrerons l'ensemble des résultats obtenus.

### **Mesure des propriétés physiques**

#### **La température de transition vitreuse**

La température de transition vitreuse est mesurée par rapport au maximum de  $\tan \delta$ . Un balayage en température de  $-80$  à  $+80^{\circ}\text{C}$  est effectué. L'éprouvette est étirée à  $10\text{Hz}$  sous une amplitude de déformation dynamique de  $1.25 \cdot 10^{-5}$ . Les modules  $E'$  et  $E''$  sont mesurés.

#### **Les propriétés ultimes**

Une éprouvette haltère, type H2, est découpée à l'emporte pièce dans les plaques moulées de caoutchouc, puis est étirée jusqu'à la rupture à  $500\text{mm/min}$ . la contrainte nominale et la déformation jusqu'à la rupture sont systématiquement mesurées.

#### **L'effet Payne**

L'effet Payne, décrit dans le chapitre II est également systématiquement mesuré. Il est mesuré à  $40^{\circ}\text{C}$  (température moyenne de fonctionnement du pneu), à une fréquence de  $10\text{ Hz}$  et avec une amplitude de déformation qui varie de  $0.1$  à  $50\%$ . Le balayage en fréquence est effectué deux fois. La mesure d'effet Payne se fait en mesurant le module au début du premier aller, à la fin de celui-ci, ainsi qu'à la fin du premier retour.

#### **L'effet Mullins**

L'éprouvette est « cyclée » jusqu'à  $200\%$  de déformation avant d'être étirée jusqu'à la rupture. Les trois effets Mullins sont ensuite calculés. Le Mullins irréversible, le Mullins répétable, et le Mullins incompressible. La correspondance des différents effets Mullins est montrée Figure IX-6.

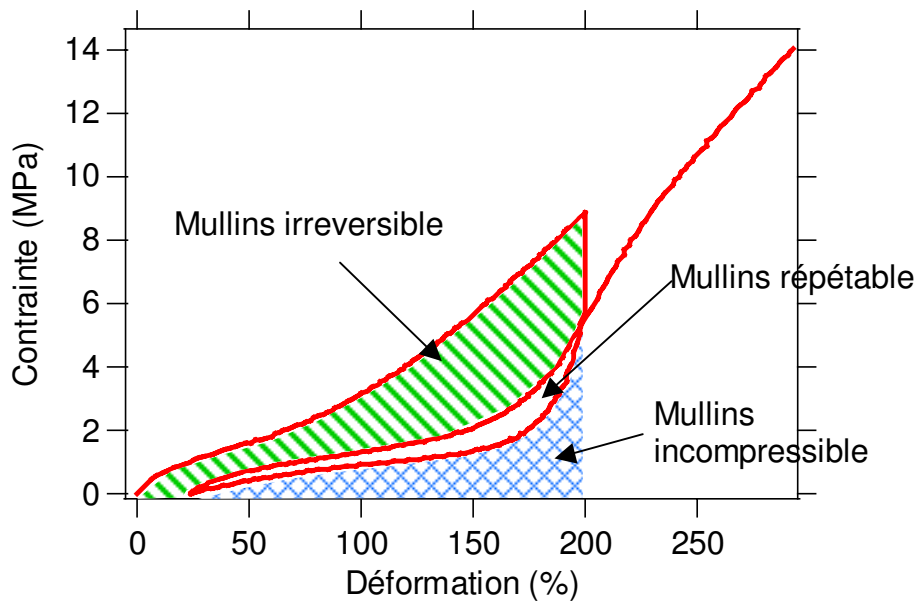


Figure IX-6 : Courbe contrainte-déformation obtenue pour le calcul des effets Mullins.

### Les tests métiers

#### Mesure de dureté

La mesure de dureté correspond à une mesure du module élastique à 100% de déformation. C'est une grandeur qui sert de référence dans l'ajustement des formulations. En effet pour comparer deux formulations, on essaie de se placer à même dureté. La dureté de chaque mélange est mesurée à l'aide d'un indenteur suivant la norme ASTM D2240. La dureté est mesurée en Shore A, à 15 secondes. La valeur de dureté varie entre 40 et 80. Au delà de ces valeurs il faut changer d'échelle de dureté.

#### Test d'abrasion

Le test d'abrasion est un test métier qui est effectué suivant la norme NF ISO 4649. Un plot de caoutchouc de 16 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur, vient frotter avec une contrainte définie sur une feuille de papier de verre. La rugosité du papier de verre est contrôlée avant chaque essai à l'aide d'éprouvettes de référence. A l'issue de l'essai ces éprouvettes ont du perdre entre 180 et 200 mg de matière. Le plot se déplace et tourne sur lui-même à la vitesse de 0.2 rad/s. Après avoir parcouru 40 m (ce qui prend 2 min environ), l'essai est arrêté et le plot pesé.

#### Mesure de la viscosité Mooney

La mesure de la viscosité Mooney ML(1+4) se fait suivant la norme NF ISO 289. L'appareil est préchauffé à 100°C. 15g de mélange crus sont posés sur le rotor et 10 g sont collés sous le rotor. Le rotor est ensuite placé dans la chambre de mesure, et l'essai est lancé. Le caoutchouc est laissé à stabiliser pendant 1 min. puis le rotor se met à tourner à la vitesse de 0.209 rad/s pendant 4 min. A la fin de ces 4 min la viscosité du mélange est mesurée et est représenté par la valeur du couple mesurée en N.m. cette valeur est appelée viscosité Mooney et est noté ML(1+4).

### Détermination de la durée de vulcanisation

La durée de vulcanisation est différente pour chaque formulation. Elle est donc déterminée à chaque fois, à l'aide d'un rhéomètre Monsanto, modèle R100S. 6 à 8 g du mélange cru sont introduits dans une chambre, sur un rotor. La chambre de mesure est auparavant préchauffée à 150°C, et on mesure l'évolution du couple au cours du temps. C'est une mesure standard : on applique un cisaillement  $\dot{\gamma}$  constant dans une géométrie plan-plan. La mesure s'effectue sur 1h. La durée de vulcanisation est déterminée par le T98. C'est le temps qu'il faut pour atteindre 98% de la valeur de la différence entre le couple minimal et le couple maximal mesuré, noté ici  $C_{98}$ .

$$C_{98} = \frac{98}{100} (C_{\max} - C_{\min}) + C_{\min} \quad (\text{eq. IX-1})$$

La Figure IV-7 montre l'évolution de couple au cours du temps.

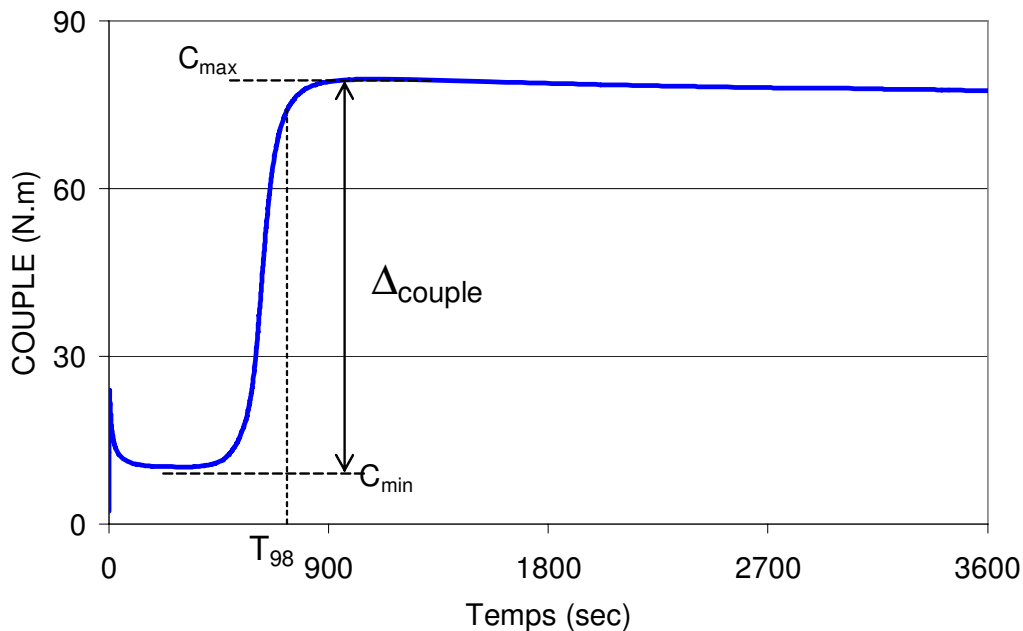


Figure IX-7 : Evolution typique du couple au cours de la vulcanisation.

On remarque que le couple atteint un maximum puis diminue. Cette diminution s'appelle la réversion, c'est une dégradation du réseau de réticulation. Dans le cas de notre étude elle n'a jamais été très importante. Il faut donc bien veiller à ne pas avoir une durée de vulcanisation trop longue.

	NR1	NR2	SBR1	SBR2
<i>Viscosimétrie Monsanto ML(1+4)</i>	20	22	29	28

*Vulcanisation*

$C_{min}$ (dNm)	6.2	6.8	6.4	6.7
$C_{max}$ (dNm)	51	46.6	58.2	53.4

*Propriété mécanique (traction 500mm/min)*

<b>Module.10 (MPa)</b>	0.18	0.22	0.2	0.19
<b>Module.100 (MPa)</b>	0.87	0.81	0.89	0.82
<b>Module.200 (MPa)</b>	1.39	1.24	1.29	1.15
<b>Module.300 (MPa)</b>	2.11	1.82	1.76	1.52
<b>Résistance à la rupture (MPa)</b>	17.9	18.3	1.8	1.9
<b>E.type R/r</b>	1.71	0.87	0.23	0.13
<b>allongement à la rupture (%)</b>	614.0	672.0	302.0	371.0
<b>E.type allgt/rupture</b>	12.9	21.0	37.0	22.0
<b>I.D. = 10/100</b>	0.21	0.27	0.22	0.23
<b>I.R. = 300/100</b>	2.43	2.25	1.98	1.85
<b>Energie rupture (j)</b>	1.86	2.14	0.25	0.32

*Dureté*

<b>dureté à 15 s (pts)</b>	36	34	39	37
----------------------------	----	----	----	----

*Abrasion*

<b>perte par abrasion en mm<sup>3</sup></b>	non mesurable	non mesurable	non mesurable	non mesurable
---	---------------	---------------	---------------	---------------

*Effet Mullins (traction 3 cycles 300%, 100mm/min)*

<b>Mullins irréversible</b>	0.09	0.09	0.01	0.01
<b>Mullins répétable</b>	0.05	0.04	0.01	0.01
<b>Mullins incompressible</b>	0.33	0.29	0.11	0.1

*Effet Payne (traction 10Hz, 40°C)*

<b>G' O aller (Mpa)</b>	0.74	0.66	0.94	0.82
<b>G' O retour (Mpa)</b>	0.69	0.62	0.86	0.78
<b>G oo (Mpa)</b>	0.61	0.55	0.75	0.69
<b>G' O (A) - G' O(R)</b>	0.05	0.04	0.08	0.04
<b>G' O(R) - G oo</b>	0.08	0.07	0.11	0.09
<b>G'' max retour (Mpa)</b>	18240	17700	62070	63300
<b>TG D max retour</b>	0.028	0.030	0.075	0.084

*Dispergrader*

<b>X</b>				
<b>Y</b>				
<b>% de blanc</b>				
<b>Z</b>				

	NR 0 phr	NR5phr	NR 17 phr	NR 35 phr	NR 50phr	NR octéo
Viscosimétrie Mooney ML(1+4)	43	37	50	63	82	59

*Vulcanisation*

C <sub>min</sub> (dNm)	9	8.7	12.3	15.8	18.6	13.5
C <sub>max</sub> (dNm)	47.5	54.2	66.2	77.2	93.7	57.2

*Propriété mécanique (traction 500mm/min)*

<b>Module.10 (MPa)</b>	0.19	0.19	0.32	0.48	0.91	0.38
<b>Module.100 (MPa)</b>	0.81	0.99	1.43	2.36	3.67	1.27
<b>Module.200 (MPa)</b>	1.3	1.7	2.9	5.6	8.5	2.37
<b>Module.300 (MPa)</b>	1.8	2.7	5.6	10.5	14.4	4.13
<b>Résistance à la rupture (MPa)</b>	18.9	19.1	27.5	26.2	27.1	23.8
<b>E.type R/r</b>	1.76	3.24	0.29	1.62	0.64	0.39
<b>allongement à la rupture (%)</b>	661.0	593.0	582.0	513.0	491.0	704.0
<b>E.type allgt/rupture</b>	14.0	29.0	8.0	20.0	15.0	6.0
<b>I.D. = 10/100</b>	0.23	0.19	0.22	0.20	0.25	0.30
<b>I.R. = 300/100</b>	2.25	2.75	3.92	4.47	3.91	3.25
<b>Energie rupture (j)</b>	2.15	2.31	3.91	4.33	5.21	4.79

*Dureté*

<b>dureté à 15 s (pts)</b>	40	44	51	60	70	52
----------------------------	----	----	----	----	----	----

*Abrasion*

<b>perte par abrasion en mm<sup>3</sup></b>	235		144	123	117	
---	-----	--	-----	-----	-----	--

*Effet Mullins (traction 3 cycles 300%, 100mm/min)*

<b>Mullins irréversible</b>	0.07	0.21	0.66	1.57	2.45	0.72
<b>Mullins répétable</b>	0.04	0.09	0.12	0.18	0.24	0.12
<b>Mullins incompressible</b>	0.31	0.37	0.41	0.46	0.52	0.25

*Effet Payne (traction 10Hz, 40°C)*

<b>G' O aller (Mpa)</b>	0.74	1.10	1.20	2.54	7.77	4.08
<b>G' O retour (Mpa)</b>	0.68	0.91	1.09	2.24	5.84	3.26
<b>G oo (Mpa)</b>	0.60	0.75	0.88	1.34	1.85	1.06
<b>G' O (A) - G' O(R)</b>	0.06	0.19	0.11	0.30	1.93	0.82
<b>G' O(R) - G oo</b>	0.08	0.16	0.21	0.90	3.99	2.20
<b>G'' max retour (Mpa)</b>	17.8	0.03	35.6	94.9	260.0	0.27
<b>TG D max retour</b>	0.030	0.037	0.041	0.073	0.145	0.133

*Dispergrader*

<b>X</b>		10.8	9.32	10.18	10.5	7.92
<b>Y</b>		9.46	8.87	9.42	9.54	8.31
<b>% de blanc</b>		5.94	9.14	5.53	5.29	10.33
<b>Z</b>		83	75	85	85	71



	NR noir	NR silice	SBR noir	SBR silice
Viscosimétrie Mooney ML(1+4)	43	37		

*Vulcanisation*

C <sub>min</sub> (dNm)	9,7	10.2	13	14.9
C <sub>max</sub> (dNm)	69.7	79.6	70	82.3

*Propriété mécanique (traction 500mm/min)*

<b>Module.10 (MPa)</b>	0.66	0.57	0.6	0.59
<b>Module.100 (MPa)</b>	3.13	2.58	2.28	2.4
<b>Module.200 (MPa)</b>	8.6	6.5	5.7	5.7
<b>Module.300 (MPa)</b>	15.2	11.6	11.6	10.8
<b>Résistance à la rupture (MPa)</b>	31.0	29.0	21.4	18.3
<b>E.type R/r</b>	1.67	1.15	0.77	1.83
<b>allongement à la rupture (%)</b>	552.0	595.0	441.0	425.0
<b>E.type allgt/rupture</b>	32.0	21.0	14.0	28.0
<b>I.D. = 10/100</b>	0.21	0.22	0.26	0.25
<b>I.R. = 300/100</b>	4.86	4.48	5.09	4.50
<b>Energie rupture (j)</b>	6.81	6.30	3.25	2.78

*Dureté*

<b>dureté à 15 s (pts)</b>	61	61	58	60
----------------------------	----	----	----	----

*Abrasion*

<b>perte par abrasion en mm<sup>3</sup></b>	106	131	106	121
---	-----	-----	-----	-----

*Effet Mullins (traction 3 cycles 300%, 100mm/min)*

<b>Mullins irréversible</b>	0.35	0.29	0.19	0.17
<b>Mullins répétable</b>	0.08	0.05	0.05	0.05
<b>Mullins incompressible</b>	0.19	0.18	0.23	0.23

*Effet Payne (traction 10Hz, 40°C)*

<b>G' O aller (Mpa)</b>	6.15	5.48	4.24	3.11
<b>G' O retour (Mpa)</b>	5.32	4.43	3.82	2.77
<b>G oo (Mpa)</b>	1.31	1.52	1.50	1.49
<b>G' O (A) - G' O(R)</b>	0.83	1.05	0.42	0.34
<b>G' O(R) - G oo</b>	4.01	2.91	2.32	1.28
<b>G'' max retour (Mpa)</b>	0.630	0.400	0.570	0.322
<b>TG D max retour</b>	0.225	0.147	0.215	0.147

*Dispergrader*

<b>X</b>	11.18	11.65	6.39	8.25
<b>Y</b>	9.73	9.75	8.98	8.66
<b>% de blanc</b>	3.46	2.44	8.23	10.11
<b>Z</b>	90	93	77	72



### Annexe3 : Montages pour la mesure de la cristallisation induite

Les expériences de diffraction de rayon X ont été faites sur des éprouvettes de forme haltère H2 ou de bande, comme indiqué .

Maintenir les éprouvettes dans les mors est un problème récurrent dans l'étude des élastomères. En effet aux grandes déformations l'épaisseur des éprouvettes diminue fortement, et celle-ci a tendance à glisser des mors. C'est la raison pour laquelle la première partie de l'étude de la cristallisation induite, a été consacrée à la conception de mors susceptible de maintenir les éprouvettes à grande déformation. La difficulté dans la conception de tels mors est de trouver le compromis entre des mors dans lesquelles les éprouvettes glissent et des mors trop serrant qui entraînent la rupture de l'éprouvette dans les mors.

#### Les différentes géométries de mors

La première idée a été de varier la géométrie des mors. Nous allons présenter dans ce paragraphe les différentes géométries de mors testées.

Le mors présenté Figure IX-8 est le premier mors testé. Il est constitué d'un cylindre désaxé, qui va venir serrer l'éprouvette contre une partie plane. Plus l'éprouvette glissera contre la partie plane, plus le cylindre appliquera une force importante. Malheureusement les échantillons quelque soit les formulations, glissaient des mors. Un premier essai pour résoudre ce problème a été de coller une feuille de papier Emery sur la partie lisse. Cependant cette feuille était arrachée pendant le glissement de l'éprouvette. Le mors n'était pas assez coinçant.

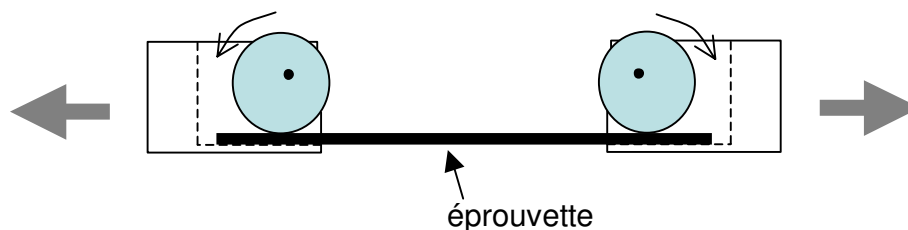
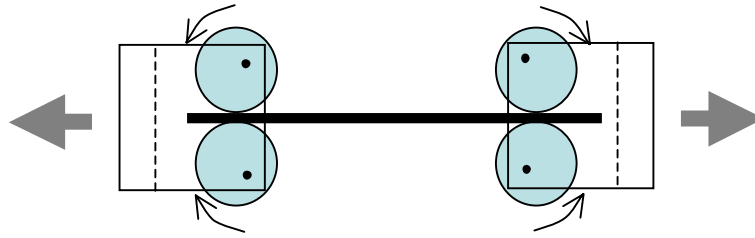


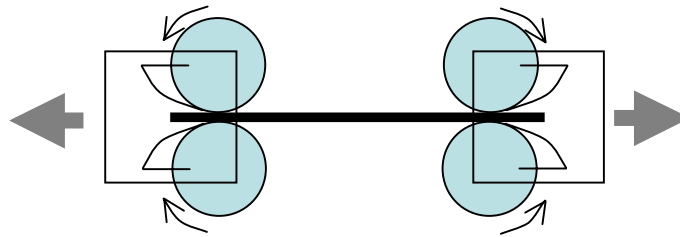
Figure IX-8 : Mors autoserrant cylindre contre plaque

For de cette observation, le mors présenté Figure IX-9 à deux cylindres, ressemblant à celui utilisé sur la machine de traction MTS à été fabriqué. Les deux cylindres sont désaxés et molletonnés, de sorte que la force exercée augmente avec la déformation de l'éprouvette. Une telle géométrie a permis de maintenir les éprouvettes de caoutchouc renforcé dans les mors jusqu'à la rupture avec un minimum de glissement. **Ce mors a donc été utilisé pour toutes les expériences de rayon X faites sur des éprouvettes de NR chargé.** En revanche avec une telle géométrie, la rugosité des cylindres entaille le caoutchouc naturel pur et entraîne la rupture dans les mors. Nous avons donc essayé de faire varier la rugosité des cylindres, en testant un jeu de cylindre moins rugueux et même un jeu de cylindre lisse. Dans tous les cas la rupture a eu lieu dans les mors. Le système de mors à double cylindre est donc trop coinçant.



**Figure IX-9 : Mors auto serrant à double cylindre**

Une nouvelle géométrie de mors a donc été fabriquée, les nouveaux mors sont visible Figure IX-10 la géométrie particulière des deux mâchoires du mors permet d'appliquer une force constante sur l'éprouvette tout au long de l'essai. Deux type de profil, plus ou moins coinçant ont été fabriqués. Malheureusement les éprouvettes de caoutchouc naturel ont réussi à glisser de ce type de mors.



**Figure IX-10 : Mors appliquant une force constante**

L'idée alors était d'avoir une surface de contact éprouvette mors plus importante. Les mors ci dessous Figure IX-11 ont donc été imaginés. Afin de faciliter le glissement des coins, une feuille de teflon a été introduite entre le bord des coins et le support du mors. La rugosité de la surface du mors qui est en contact avec l'éprouvette a été changée. Nous avons testé une surface lisse, une surface rugueuse en collant une feuille de papier emery et enfin une surface avec une rugosité encore plus prononcée en striant à l'aide d'une fraise la surface. Malgré tous ces essais, l'éprouvette de caoutchouc naturel n'a pas pu être maintenu dans les mors aux très grandes déformations.



**Figure IX-11 : Mors autoserrant à coins**

De ces différents échecs, une nouvelle géométrie de mors a été testé, utilisant cette fois ci le caractère collant de caoutchouc sur le métal. La Figure IX-12 présente le mors en question. L'éprouvette entoure un cylindre désaxé, et sous l'effet de la contrainte, le cylindre va venir bloquer le caoutchouc contre le support. Encore une fois ce nouveau type de mors n'a pas permis d'atteindre les grandes déformations avec le caoutchouc naturel pur.



Figure IX-12 :

### Les différentes géométries d'éprouvettes testées.

La difficulté à maintenir les éprouvettes dans les mors nous a conduite à tester une nouvelle géométrie d'éprouvette, et par conséquent de nouveaux types de mors. Afin de supprimer toute possibilité de glissement, des éprouvettes de type chenille de tank, d'1 mm d'épaisseur et de 5 mm de large, ont été fabriquées. La Figure IX-13 présente un schéma de l'éprouvette.

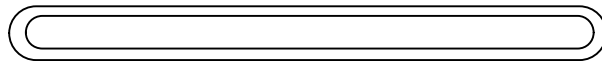


Figure IX-13 : Schéma de la nouvelle géométrie d'éprouvette.

Pour étirer l'éprouvette une nouvelle géométrie de mors a été développée, et visible sur la Figure IX-14 Elle consiste en des petits picou qui viennent se placer à l'intérieur de l'éprouvette.

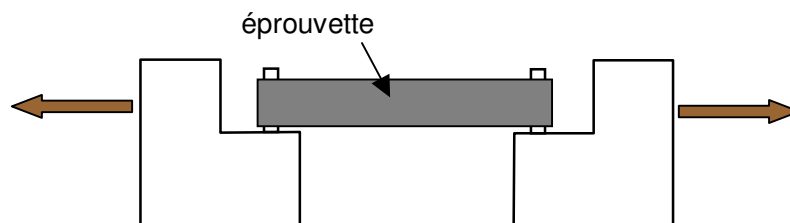


Figure IX-14 : Schéma des mors de traction utilisés pour tester la nouvelle géométrie.

L'utilisation de cette nouvelle géométrie d'éprouvette a permis de supprimer le glissement des éprouvettes de caoutchouc naturel. Néanmoins, elle ne permet pas d'atteindre la rupture de l'éprouvette. En effet l'éprouvette casse au niveau des mors à des contraintes 3 à 4 fois plus faible que la contrainte à la rupture attendue. La rupture se fait dans l'axe de traction au niveau des picou. Pour essayer d'augmenter la résistance de l'éprouvette le moule a été ré-usiné afin de créer une surépaisseur au niveau de l'extrémité de l'éprouvette, comme indiqué figure la présence de la surépaisseur a induit une rotation de l'éprouvette autour du picou durant l'essai de traction, et la rupture a de nouveau eu lieu en extrémité dans la zone de variation d'épaisseur. Afin de supprimer les glissements de l'éprouvette, la surépaisseur entour complètement le picou comme visible sur la Figure IX-15c. Une telle éprouvette a permis d'augmenter la contrainte à la rupture d'un facteur 2, mais elle ne permet toujours pas d'atteindre la contrainte à la rupture attendue.

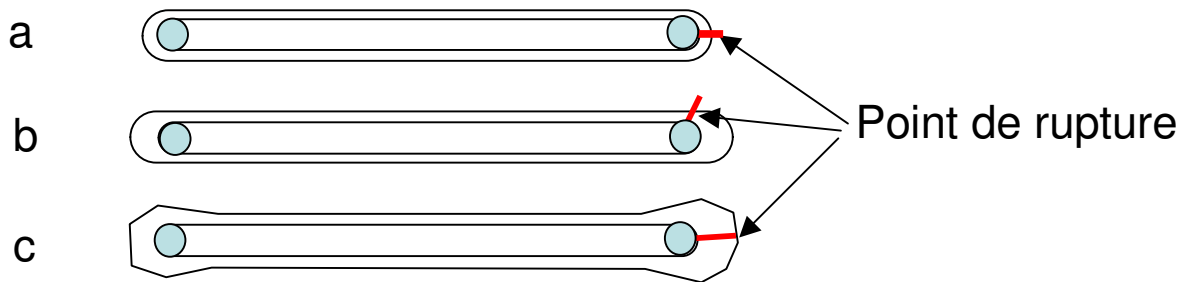


Figure IX-15 : Schéma des points de ruptures des différentes évolutions de la nouvelle géométrie d'éprouvette

La nouvelle géométrie a également été testée avec les mors à double cylindre et celui a force constante, développées pour des éprouvettes de type haltère. Pour éviter le glissement un picou est introduit a milieu de l'éprouvette derrière les deux cylindres du mors. Un tel montage n'a pas non plus permis d'atteindre la rupture de l'éprouvette, en effet celle-ci cédait au niveau du cylindre du mors et du picou.

### Conclusion

Le problème du maintien des éprouvette à grande déformation à pu être résolu grâce au mors à double cylindre pour les éprouvettes de caoutchouc naturel renforcé. En revanche les nombreux mors testés n'ont pas permis de maintenir les éprouvettes de caoutchouc naturel pur à grande déformation. La nouvelle géométrie d'éprouvette en forme de chenille de tank a permis de supprimer toute possibilité de glissement de l'éprouvette des mors. En revanche les fortes contraintes qui se développent aux extrémités de l'éprouvette, où elle est maintenue dans les mors conduisent à une rupture prématurée de l'éprouvette. Cette rupture ne permet donc pas d'accéder aux très grandes déformations dans la zone sondée par le faisceau de rayons X.

Pour parvenir à la rupture des éprouvettes de caoutchouc naturel plusieurs possibilité peuvent encore être envisagé :

Il serait possible d'augmenter encore l'extrémité des éprouvettes chenilles

Diminuer la largeur de l'éprouvette au milieu des zones parallèles de manier à avoir localement une contrainte plus importante.

Il serait également envisageable de faire des éprouvettes en forme d'haltère, en augmentant de manière disproportionnée la taille des extrémités en épaisseur et en largeur.







**Thèse soutenue devant l'Université Claude Bernard Lyon I**  
**Par Monsieur Brice Gabrielle**  
**Date de soutenance : 21 janvier 2010**

**Reinforcement and tear propagation in reinforced elastomers**

**Summary**

The subject of this PhD thesis is the resistance to tear of reinforced elastomers. The general context of this work is related to the performances of reinforced elastomers, specifically silica reinforced natural rubber, as regards various usage properties: wear of tyre tread, fatigue and tear resistance of tyre flanks, etc. Wear and fatigue mechanisms are very complex. This PhD thesis is a first step towards understanding these mechanisms. We focussed on the parameters which control ultimate properties (resistance to failure, resistance to tear propagation) of uniaxially stretched samples.

Reinforced elastomers are nanocomposite materials made of an elastomer matrix in which submicrometric filler particles or aggregates are dispersed. Adding fillers considerably enhances usage properties, specifically ultimate properties. Mechanical and physical properties qualitatively different from those of the pure elastomer matrix are induced: a strongly temperature dependent complex modulus, strong non linear effects (Payne effect), large dissipation, hysteresis, plasticity and long time recovery (Mullins effect). The material parameters which have an influence on the properties are: the nature of the elastomer matrix (natural or synthetic rubber) and of the reinforcing fillers (carbon black or silica), the volume fraction and dispersion state of the fillers, the nature and strength of interactions at filler-matrix interfaces.

This work is an experimental study of the resistance to failure and to tearing of uniaxially stretched samples.

The various systems which have been studied are presented first. Their mechanical properties have been characterized in the various regimes of strain amplitude. The various samples have been compared systematically in order to clarify the effect of the various material parameters.

Natural rubber crystallizes under strain. This phenomenon is very sensitive to the formulation of the various materials and has a tremendous effect on mechanical and ultimate properties. Thus, we have measured quantitatively the amount of crystallinity induced as a function of the applied strain during elongation cycles and up to sample failure. The influence of the nature and volume fraction of the fillers and of the matrix-filler interfaces has been studied. The crystallinity is close to 13% in all studied materials. In samples filled with silica, the nature of the filler-matrix interactions (covalent coupling vs no coupling) has very little influence on crystallization, whereas it modifies strongly the mechanical properties.

Then we have studied the resistance to failure of uniaxially stretched pre-notched test samples. Within a macroscopic approach, we have related the ultimate property (energy density at break) to the various tear propagation modes which are observed. We have studied the effect of temperature and drawing speed.

It has been shown that the higher resistance to failure of reinforced natural rubber is related to the appearance of spectacular instabilities of the propagation direction (the so-called 'tear rotation'). The appearance of tear rotation is specific to pre-notched reinforced natural rubber samples. The physical mechanisms responsible for tear rotation are not yet fully understood. The combination of reinforcement due to fillers and of strain-induced crystallization may lead to a strong anisotropy of the elastic material constant of the material in front of the tear tip, and this might be the driving force for tear rotation. The rotation length has been identified as an important parameter which correlates well to the ultimate properties. The tear propagation is described at various scales. The typical length scales associated to tear rotation which are observed have been related to the material properties.

**Key words:** reinforced elastomers, polymer nanocomposites, tear, resistance to failure