



**HAL**  
open science

# Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques

Nicolas Candau

► **To cite this version:**

Nicolas Candau. Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0057 . tel-01135298

**HAL Id: tel-01135298**

**<https://theses.hal.science/tel-01135298>**

Submitted on 25 Mar 2015

**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.

Thèse

# Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques

Présentée devant  
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir  
Le grade de docteur

École doctorale : École doctorale matériaux de Lyon

Par  
Nicolas Candau  
(Ingénieur ENSMA)

## **Jury MM.**

---

Rapportrice	Daniel BONN	Professor, Van der Waals-Zeeman Instituut, Amsterdam
Rapporteur	Sabine CANTOURNET	Maître de recherches, Ecole des Mines de Paris
	Bertrand HUNEAU	Maître de conférences, Ecole Centrale de Nantes
	Fabien GABORIAUD	Centre technique Michelin
	Laurent CHAZEAU	Professeur des Universités, MATEIS, INSA Lyon
	Jean-Marc CHENAL	Maître de conférences, MATEIS, INSA Lyon
	Catherine GAUTHIER	Professeur des Universités, détachée Centre technique Michelin

Laboratoire de recherche : MATEIS, INSA de Lyon

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>  Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
E.E.A.	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> <a href="http://edeaa.ec-lyon.fr">http://edeaa.ec-lyon.fr</a>  Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 65 55 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
E2M2	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>  Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 <a href="mailto:e2m2@univ-lyon1.fr">e2m2@univ-lyon1.fr</a>
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a>  Sec : Samia VUILLERMOZ Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04 72 68 49 16 <a href="mailto:Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr">Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</a>
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</u> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a>  Sec :Renée EL MELHEM	Mme Sylvie CALABRETTO Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>
Matériaux	<u>MATERIAUX DE LYON</u> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
MEGA	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> <a href="http://mega.ec-lyon.fr">http://mega.ec-lyon.fr</a>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:meaa@insa-lyon.fr">meaa@insa-lyon.fr</a>	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
ScSo	<u>ScSo*</u> <a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a>  Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



---

# Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques

---

## Résumé

La cristallisation sous tension (SIC) du caoutchouc naturel (NR) a fait l'objet d'un nombre considérable d'études depuis sa découverte il y a près d'un siècle. Cependant, il existe peu d'informations dans la littérature concernant le comportement du caoutchouc à des vitesses de sollicitation proches des temps caractéristiques de cristallisation. L'objectif de cette thèse est alors de contribuer à la compréhension du phénomène de cristallisation sous tension grâce à des essais dynamiques à grandes vitesses. Pour répondre à cet objectif, nous avons développé une machine de traction permettant de déformer des échantillons d'élastomères à des vitesses de sollicitation pouvant aller jusqu'à  $290 \text{ s}^{-1}$ . Les essais ont été réalisés sur quatre NR avec des taux de soufre variables, deux NR chargés comportant des taux de noir de carbone différents. Nous avons également étudié un matériau synthétique à base de polyisoprène (IR) cristallisant également sous tension pour pouvoir comparer ses performances à celle du NR.

Les essais dynamiques étant relativement difficiles à interpréter, un travail conséquent a donc été d'abord réalisé à basse vitesse. En outre, l'approche expérimentale proposée a été couplée à une approche thermodynamique de la SIC. Les mécanismes généraux associés à la cristallisation que nous identifions sont les suivants: lors d'une traction ou bien lors d'un refroidissement à l'état déformé, la cristallisation consiste en l'apparition de populations cristallines conditionnée par l'hétérogénéité de réticulation des échantillons. Cette cristallisation semble nettement accélérée dès lors que ce cycle est réalisé au-dessus de la déformation de fusion. Nous attribuons ce phénomène à un effet mémoire dû à un alignement permanent des chaînes. Enfin, l'effet de la vitesse est décrit théoriquement en intégrant un terme de diffusion des chaînes dans la cinétique de SIC. Cette approche couplée à des essais mécaniques à vitesse variable suggère que la SIC est essentiellement gouvernée par la cinétique de nucléation.

Lors des tests dynamiques, la combinaison de l'effet mémoire et d'une accélération de la fusion pendant le cycle entraîne une nette diminution voire une disparition de l'hystérèse cristalline. En outre, l'auto-échauffement, qui augmente progressivement avec la fréquence du cycle, tend à supprimer l'effet mémoire en provoquant le passage du cycle en dessous de la déformation de fusion. Lorsque les cycles sont effectués en dessous de la déformation de fusion, la disparition progressive de la cristallinité avec la fréquence est due aux effets concomitants de l'auto-échauffement et de la vitesse sur le processus de nucléation.

Nous avons ensuite comparé nos différents matériaux. La SIC semble favorisée à hautes vitesses pour le matériau le moins réticulé. Nous attribuons cet effet au blocage d'enchevêtrements jouant le rôle de sites nucléants pour la SIC. Notre matrice NR est ensuite comparée au matériau chargé. Nous constatons une moins bonne aptitude du matériau chargé à cristalliser à hautes vitesses en raison d'un auto-échauffement important à l'interface entre charges et matrice. Enfin, nous observons une convergence des cinétiques de cristallisation du caoutchouc naturel et synthétique à grande déformation et grande vitesse de sollicitation, que nous attribuons à la prédominance du terme énergétique d'origine entropique dans la cinétique de nucléation dans ces conditions d'essai.

**Mots clés:** cristallisation sous tension, caoutchouc naturel, polyisoprène synthétique, charges au noir de carbone, rayons X in situ, thermodynamique de la cristallisation

---

# **Understanding the mechanisms of strain induced crystallization of elastomers in quasi-static and dynamic conditions**

---

## **Abstract**

Strain induced crystallization (SIC) of Natural Rubber (NR) has been the subject of a large number of studies since its discovery in 1929. However, the literature is very poor concerning the study of SIC when samples are deformed with a stretching time in the range of the SIC characteristic time (around 10msec-100msec). Thus, the aim of this thesis is to contribute to the understanding of the SIC phenomenon thanks to dynamic tensile tests at high strain rates.

To meet this goal, we have developed a dynamic tensile test machine allowing stretching samples of elastomers at strain rates up to  $290 \text{ s}^{-1}$ . The tests are carried out on four NR with different sulphur amount, two NR with different carbon black filler amounts. We also studied a synthetic rubber made of polyisoprene chains (IR) able to crystallize under strain.

Dynamic tests are relatively difficult to interpret; a significant work has thus been first performed at slow strain rate. Moreover, the experiments are coupled with a thermodynamic approach. First, the general mechanisms associated to the crystallization are identified as follows: during mechanical loading or during cooling in the deformed state, SIC is the result of successive appearance of crystallite populations whose nucleation and growth depend on the local network density. Crystallization is enhanced when the cycle is performed above the melting stretching ratio. This phenomenon is attributed to a memory effect due to a permanent alignment of the chains. Finally, the effect of the strain rate is theoretically described thanks to a diffusion term. This approach, coupled with experiments suggests that SIC is mainly governed by the nucleation kinetics.

For the dynamic test, the combination of the memory effect and the acceleration of the melting during the cycle lead to a reduction or even disappearance of the crystalline hysteresis. In addition, self-heating, which progressively increases with the frequency of the cycle, causes the delay of the melting stretching ratio. This well explains why the crystallinity index decreases at the minimum stretching ratio of the dynamic cycles when the frequency increases. Furthermore, when the cycles are performed below the melting stretching ratio, the progressive disappearance of the crystallinity index with frequency is due to the concomitant effects of self-heating and strain rate on the nucleation process.

We finally compared the ability of our different rubbers to crystallize at high strain rates. SIC is enhanced at high strain rates for the weakly crosslinked rubber. This might be related to the dynamics of its free entanglements, these ones acting as supplementary crosslinks at high strain rates. Then, a filled rubber is compared to the unfilled one, which has similar chemical composition. We found that the filled sample has a lower ability to crystallize at high strain rates as compared to the unfilled one. This is likely due to the strong self-heating at the interface between the fillers and the rubbery matrix. Finally, we observe a convergence of crystallization kinetics in natural and synthetic rubbers at high strains and high strain rates. This is attributed to the predominance of the entropic energy in the nucleation kinetics in these experimental conditions.

**Key words:** Strain induced crystallization, natural rubber, isoprene rubber, carbon black fillers, in situ WAXS, thermodynamic of crystallization

# Remerciements

*Je tiens à remercier par ces quelques lignes l'ensemble des personnes qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de cette thèse. Je remercie tout d'abord Joël Courbon et Jérôme Chevalier, directeurs successifs du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon, pour m'y avoir accueilli.*

*Merci à l'ensemble des membres du jury. Merci à Daniel Bonn pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir présidé ce jury. Je tiens également à remercier Sabine Cantournet et Bertrand Huneau pour avoir accepté de rapporter cette thèse. Je leur suis reconnaissant du sérieux avec lequel ils ont jugé ce travail, comme en témoigne leurs rapports extrêmement fournis et pertinents. Je remercie également Fabien Gaboriaud pour avoir suivi avec intérêt la fin de cette thèse et bien entendu pour sa participation dans le jury. Merci à tous pour les discussions très riches qui ont suivi la soutenance.*

*Un grand merci à mes directeurs de thèse Catherine Gauthier, Laurent Chazeau et Jean-Marc Chenal avec lesquels j'ai eu grand plaisir à travailler. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir donné la liberté de m'exprimer, en dépit de certains problèmes de timing. Merci de m'avoir accompagné et recadré lorsque cela était nécessaire. J'ai énormément appris grâce à vous.*

*Catherine, merci d'avoir suivi cette thèse jusqu'à son terme, et toujours avec le plus grand intérêt. Tes commentaires lors de ma soutenance m'ont beaucoup touché et encouragé pour la suite.*

*Laurent, merci pour tes phrases pleines de philosophie (des mauvaises langues diraient de vieux con) et toujours encourageantes : «mais quand est ce que tu la finis cette p\*\*\*\*\* de thèse». Merci pour ton humour, ta bonne humeur, ta patience, ton sang froid en toutes*

circonstances (oui, moi aussi j' ai de l' humour). Plus sérieusement, merci sincèrement pour tout le savoir que tu as pu m' enseigner.

Jean-Marc, merci pour ta grande disponibilité, pour ton implication dans cette thèse mais aussi pour ta gentillesse. Merci pour les innombrables discussions qui commençaient très souvent par : «t' as cinq minutes?» et finissaient toujours deux heures plus tard. Je te souhaite une belle vie de famille avec le petit Axel.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à Etienne Munch et Jean Michel Farnot, qui ont été à l' origine de la collaboration entre la société Michelin et le laboratoire MATEIS. Malgré leur status d' industriels, ils m' ont donné une grande liberté dans l' avancée de cette thèse, que ce soit dans le choix des matériaux ou dans la réalisation des expériences. Etienne, merci de m' avoir fait confiance lors de notre premier entretien. Merci pour ton regard critique, mais aussi pour ta disponibilité et l' intérêt dont tu as fait preuve pour cette thèse au travers des nombreuses réunions et discussions que nous avons eues.

Merci à Rabia Laghmach et Thierry Biben du laboratoire ILM de l' Université de Lyon pour leur collaboration très étroite dans le cadre de cette thèse, avec qui les nombreux échanges et discussions ont sans nul doute très largement enrichi notre approche et notre « vision » de la cristallisation des élastomères. Rabia, simplement merci pour ton amitié, pour ces moments difficiles mais aussi agréables qu' on a partagé. C' est avec plaisir que je reviendrai au Maroc, Inch' Allah.

Merci à José Ferreira et Christophe Goudin de l' équipe Conception et Réalisation Electronique du MATEIS pour leur aide inestimable dans le projet de réalisation de la machine d' essais dynamiques. Merci à vous de m' avoir intégré pendant quelques semaines dans votre équipe, et fait confiance en me conférant la tâche de conception mécanique.



*Merci à Georges Hugueny du CEREP pour avoir entièrement pris en charge l'usinage et le montage de la machine d'essais dynamiques. Un merci tout particulier à Ilias Aquili pour l'énorme travail d'usinage et d'assemblage qu'il a accompli, et cela dans un temps record.*

*Je remercie Cyaille Rochas et Dominique Thiaudière, respectivement local contacts sur les lignes de lumière du synchrotron ESRF à Grenoble et du synchrotron SOLEIL à Gif Sur Yvette. Merci pour leur aide lors des essais in situ.*

*Un grand merci à l'ensemble du personnel de la Manufacture des Pneumatiques Michelin que j'ai pu côtoyer de près ou de loin durant ces quelques années de thèse, et pour diverses occasions : réunions, élaboration de matériaux, manips... Un grand merci aux techniciens Sylvain et Bertrand pour leur aide dans la fabrication d'échantillons, et pour m'avoir permis d'être autonome au fur et à mesure de mes venues successives sur le site de Ladoux. Je remercie également Annaud Lapra, Daniel Bergezan et Maude Giot pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse.*

*Je tiens à saluer à présent l'ensemble de mes collègues du laboratoire MATEIS avec qui j'ai pu partager des moments agréables.*

*Je salue en premier lieu mes co-bureaux successifs: Nolwenn, Coraline, Tais. Coraline, merci pour ton magnifique cadeau de thèse extrêmement touchant, pour les moments sympas qu'on a passé au bureau (malheureusement pas coquins), merci pour ta grande disponibilité (en témoignent tes nombreuses relectures de mes articles). Je te souhaite bon courage pour cette dernière ligne droite et du succès pour la suite. Tais, aie aie aie, que merda que merda, tout simplement merci pour ton sourire et ta profonde gentillesse. Je te souhaite une belle vie de famille puisque à l'heure où j'écris la petite Tessa est sur le point d'arriver.*

*Un salut amical à mes conscrits de thèse Tiana et Dédé. Tiana, merci pour ta bonne humeur devenue presque légendaire (certains disent qu'ils t'ont entendu rire quand tu étais au Japon). Merci pour ta gentillesse, pour ces très nombreuses discussions (i.e. pauses*

clopes), ces nombreux repas partagés à pas d'heure (au passage, un jour on l'ouvra ce camion itinérant). Dédé, je pense qu'on a pu mutuellement se remonter le moral pendant cette longue période de rédaction (si t'as un coup de mou un jour, demande du chocolat à Rabia, c'est du pur Mannakchi). Heureux de t'avoir rencontré, je te souhaite plein de bonheur et de réussite pour la suite.

Chloé, ma \*\*\*\*\* (toi seule le sais), malheureusement à l'heure où j'écris je suis toujours à la recherche de cette satanée bague. Merci pour ce pot de thèse, merci pour tout. Bon courage pour la fin de rédaction et je te souhaite plein de bonheur pour la suite.

Renaud, merci pour tes excellents conseils, ton aide en mécanique, tes corrections d'articles. Merci à Laura pour ta gentillesse, tes corrections de dernière minute avant l'envoi du manuscrit. Occupe-toi bien de ton Doudou. Solène, merci de m'avoir souvent remonté le moral lors de tes passages éclairés (mais nombreux) devant mon bureau.

Un salut amical à Bijin, Rui, Mohammed à qui je souhaite également du courage dans cette période de rédaction. Je salue également les membres permanents de l'équipe PVMH Roland, Olivier, Jean-Marc et Jean-Yves. Merci enfin à l'ensemble des secrétaires : Sandrine (désolé de t'avoir fait suer pour ces nombreux retards de remboursement), Erika, Antonia, Concetta merci pour votre gentillesse et votre disponibilité.

Un salut amical à mes potes rencontrés à Lyon, ceux que j'y ai retrouvés, avec qui j'ai partagé d'agréables moments, parfois accompagnés de gueule de bois: Charles (reviens nous vivant de Birmanie), Théo, Louis, Céline, Tom, Sylvain, Wendy, Romain, Dimitri, Mélanie. Je vous souhaite à tous une bonne continuation. Merci à mes potos Pierre et Yacine de s'être déplacés jusqu'à Lyon pour ma soutenance. Une pensée également pour mes amis de plus longue date.

Enfin, je dédie ce manuscrit à ma famille qui a su me comprendre et m'encourager dans les moments difficiles. Merci à ma sœur Audrey, merci à Jérémy, à mes parents, mes grands parents, cousins, oncle et tante.

Voilà, ça se termine ici pour moi. Quant à vous, je vous souhaite une bonne lecture!

# Sommaire général

Introduction générale ..... 13

## **Première partie: Bibliographie, matériaux et méthode d'analyse**

1 ■ Bibliographie..... 21

2 ■ Matériaux et diffraction des rayons X in situ..... 55

## **Deuxième partie: Description thermodynamique de la cristallisation sous tension**

3 ■ Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber and Cross-Link Densities

Heterogeneities ..... 83

4 ■ Temperature Dependence of Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber: on the Presence of Different Crystallite Populations ..... 113

5 ■ Evolution of the stretching ratio at SIC onset of natural rubber on a large range of strain rate and temperature ..... 139

## **Troisième partie: Etude expérimentale par observation RX in situ de la dynamique de cristallisation sous tension**

6 ■ Conception d'une machine de traction dynamique pour essais RX in situ ..... 161

7 ■ Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber..... 185

8 ■ Strain induced crystallization of natural rubber during dynamic cycles: Competition between strain rate and memory effect ..... 195

## **Quatrième partie: Influence des paramètres matériaux**

9 ■ Viscoelastic effects on strain induced crystallization of natural rubber at high strain rates..... 217

10■ Analogous local SIC onsets and induction times between filled and unfilled natural rubbers .....	245
11■ Convergent abilities of natural and synthetic polyisoprene to crystallize at high strain rate .....	269

**Discussion générale, conclusion et perspectives**

12■ Discussion générale .....	299
Conclusion générale .....	321



# *Introduction générale*



# Introduction générale

Le caoutchouc naturel (NR), principalement constitué de polyisoprène cis -1,4 (à 94%), est un matériau très largement utilisé dans les applications industrielles ou domestiques, notamment sous forme réticulée (les chaînes polymères sont alors liées entre elles par des nœuds de réticulation chimique). Du fait de sa stéréorégularité, ce polymère dont la température de fusion est inférieure à l'ambiante, a la faculté de cristalliser sous tension. A partir d'un taux de déformation avoisinant 300%, la cristallisation devient rapide. Cela lui confère de remarquables propriétés mécaniques, en particulier une très bonne résistance à la déchirure, et fait de lui un polymère de grand intérêt dans les applications pneumatiques. D'autres élastomères présentent également cette particularité de cristalliser sous sollicitation, à température ambiante, comme par exemple le polyisoprène synthétique. Néanmoins, les propriétés du NR restent jusqu'à présent inégalées par ces substituts synthétiques.

L'étude du caoutchouc naturel soumis à déformation a fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 1940. Ainsi il est établi que le rôle conjoint de l'orientation moléculaire et de la cristallisation induite par déformation sont deux paramètres cruciaux, déterminants les propriétés finales du caoutchouc. La cristallisation de ce matériau sous traction a été étudiée par différentes techniques : microscopie électronique, diffraction des rayons X (WAXS), mesures thermiques et mécaniques. Ces dernières années, les études couplant essais mécaniques et mesures par WAXS ont connues un regain d'intérêt du fait de la mise au point d'appareils de traction adaptés aux appareils de diffraction X, de l'amélioration des sources ainsi que des moyens d'acquisition de données toujours plus performants. Les résultats obtenus ont ainsi montré que la cristallisation du NR est un phénomène cinétique, dépendant des paramètres de l'essai (vitesse de sollicitation, trajet de chargement) (Trabelsi et al.), mais aussi des paramètres matériaux : enchevêtrements physique, nœuds chimiques et plus généralement de la formulation (celle-ci comprenant par exemple des particules renforçantes telles que le noir de carbone ou la silice (Chenal et al.).

Il faut noter que la plus grande partie de ces études ont été menées à faible vitesse de déformation, dans le domaine quasi-statique. Ainsi, il n'existe à ce jour pas de données globales sur les rôles respectifs de la déformation, de la température et de la vitesse sur la cristallisation, notamment dans des conditions plus proches de celles d'utilisation en particulier à fréquence élevée. De même, les mécanismes à l'origine de l'aptitude à cristalliser du NR par rapport à ses substituts synthétiques, donnent encore lieu à discussion : stéréorégularité exceptionnelle ? distances entre nœuds d'enchevêtrement particulière ? quantité de branchements faibles ? distribution des nœuds de réticulation particulière ? agents nucléants présents dans le matériau naturel ? Finalement, du fait d'un manque de certaines données expérimentales sur les cinétiques de cristallisation et/ou les morphologies cristallines générées, ou de



manière plus fondamentale sur les mécanismes moléculaires à l'origine de cristallisation, il n'y a pas à ce jour de description permettant de comprendre la cristallisation du caoutchouc naturel en fonction de son histoire thermomécanique.

Ces différentes questions sont donc à l'origine de la problématique scientifique de ces travaux de thèse, conduite dans le cadre d'une bourse CIFRE, réunissant la société MICHELIN et le laboratoire MATEIS, plus particulièrement le groupe Polymères Verres Matériaux Hétérogènes (PVMH). Dans ce contexte, les objectifs fixés étaient les suivants:

- comprendre la cristallisation sous tension qui se développe dans le NR et dans d'autres élastomères, afin de proposer une description intégrant les différents paramètres environnementaux (vitesse, temps, température).
- Identifier les paramètres macrostructuraux et microstructuraux pertinents qui pilotent la thermodynamique et la cinétique du phénomène de cristallisation sous tension, afin d'enrichir cette description.

Afin de mener à bien ces travaux de thèse, et d'obtenir des données dans un large domaine de vitesse, un banc d'essai permettant l'observation de la cristallisation sous sollicitation cyclique dans une large gamme de fréquences a été réalisé. Des matériaux modèles à base de NR ont été élaborés au sein de la société MICHELIN, en faisant varier la densité de réticulation via le système de réticulation au soufre. Un polyisoprène synthétique cristallisant sous tension a également été retenu pour pouvoir comparer ses performances à celle du NR. Enfin, dans un souci de se rapprocher du matériau standard tel qu'utilisé dans le pneumatique, des matériaux comportant des quantités variables de charge (noir de carbone) ont été élaborés. L'ensemble de ces matériaux a fait l'objet d'une caractérisation aussi bien mécanique que physico-chimique. La caractérisation de la cristallisation a été menée par diffraction aux grands angles des rayons X (WAXS) en jouant sur les paramètres expérimentaux (vitesse, température et temps, trajet de chargement), pour dissocier les différents processus intervenant dans la cristallisation (nucléation, croissance, diffusion des chaînes). Les expériences ont été réalisées au laboratoire MATEIS ainsi que sur différentes lignes lumières issues de synchrotron (ESRF et SOLEIL).

Le présent manuscrit s'articule autour de cette démarche. Le **chapitre 1** présente une étude bibliographique générale sur le thème de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel et plus particulièrement l'influence des conditions d'essai (effet de la température, de la vitesse de sollicitation) ainsi que l'impact du type de matériau (nature des chaînes de polyisoprène, système de vulcanisation, présence ou non de charges). Dans le **chapitre 2**, les matériaux de l'étude, leur caractérisation physique et mécanique, la technique de diffraction des rayons X et les procédures d'analyse permettant d'accéder aux paramètres cristallins sont ensuite présentés.

La suite du manuscrit présente les résultats de cette thèse regroupés en trois parties principales, chacune subdivisée en trois chapitres. L'ensemble (mis à part le

**chapitre 6**) est écrit sous forme d'articles en anglais. Chacun des articles est précédé d'un résumé détaillé en français <sup>1</sup>.

La première de ces 3 parties est intitulée '*Description thermodynamique de la cristallisation sous tension*'. Elle commence par le **chapitre 3** qui est dédié à l'étude de la SIC du NR lors d'un cycle en traction lente ( $\sim 10^{-3}\text{s}^{-1}$ ). Sur la base des observations expérimentales (cristallinité, taille et nombre des cristallites), un scénario décrivant le processus de cristallisation sous déformation est proposé. Dans le **chapitre 4**, le modèle présenté au chapitre précédent est utilisé pour analyser l'effet de la température d'essai sur le comportement en cristallisation et fusion sur une large gamme de température (de l'ambiante à 120°C). Dans le **chapitre 5**, la gamme de vitesse de déformations étudiée est étendue. Des méthodes expérimentales indirectes (mesure de l'échauffement ou de la réponse mécanique) sont utilisées afin de détecter l'effet de la vitesse de sollicitation sur la capacité du NR à cristalliser sous tension. Un terme cinétique est introduit dans l'approche thermodynamique développée dans le **chapitre 3**, afin d'enrichir la discussion des données expérimentales.

La partie suivante s'intitule '*Etude expérimentale par observation RX in situ de la dynamique de cristallisation sous tension*'. La réalisation de ces essais nécessite en premier lieu de fabriquer une machine de traction adaptée. Dans le **chapitre 6** nous présentons le travail de conception et de réalisation d'un tel dispositif. Il s'agit là de l'un des principaux enjeux de la thèse. Le **chapitre 7** présente les résultats obtenus sur le NR avec cette machine de traction en se focalisant sur le maximum d'extension lors de la déformation cyclique. Dans cette étude l'influence de la déformation sur la cinétique de cristallisation est discutée en prenant soin de décrire l'auto-échauffement et de mesurer son impact potentiel sur la cinétique de SIC. Le **chapitre 8** décrit l'influence des conditions de chargement (pré-déformation, amplitude de déformation dynamique) mais aussi environnementales (température d'essai). L'évolution de la SIC est dans ce cas suivie sur l'ensemble du cycle.

La dernière partie est intitulée '*Influence des paramètres matériaux*'. Dans le **chapitre 9**, les matériaux NR avec une densité de réticulation variable sont étudiés. Les résultats obtenus pour le NR avec différents taux de charges sont présentés dans le **chapitre 10**. Le **chapitre 11** propose une étude comparative de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel (NR - 99.9% cis) et synthétique (IR - 98.6% cis).

Une discussion générale reprenant la démarche générale, les hypothèses de l'étude ainsi que les principales conclusions de ces 3 parties est proposée dans le chapitre 12, suivi d'une conclusion et de perspectives.

---

<sup>1</sup> *Du fait de la rédaction des chapitres de thèse sous forme d'articles, certains paragraphes concernant la présentation des matériaux, les méthodes d'analyse ou la modélisation sont redondants. Afin d'alléger la lecture du manuscrit, ces parties, qui ne nécessitent pas de relecture, sont mises en italique.*



Première partie

*Bibliographie, matériaux et  
méthodes d'analyse*



---

# 1.

## *Bibliographie*

---

Dans ce premier chapitre, nous nous proposons de rappeler les propriétés physiques et mécaniques spécifiques au caoutchouc naturel. Ce matériau peut cristalliser dans différentes conditions expérimentales. Ainsi, les principaux résultats de la littérature sur sa cristallisation thermique (TIC), sa cristallisation thermique à l'état déformé sont synthétisés. La cristallisation induite sous traction fait bien entendu l'objet d'une attention particulière dans une section dédiée. Dans cette dernière, nous décrivons notamment l'influence des paramètres d'essai mais aussi des paramètres matériaux sur ce phénomène. Ce chapitre bibliographique sera également l'occasion d'introduire rapidement certains concepts thermodynamiques, qui seront repris dans le manuscrit lorsqu'il s'agira de comprendre et de modéliser les résultats expérimentaux.

# Chapitre 1. Bibliographie

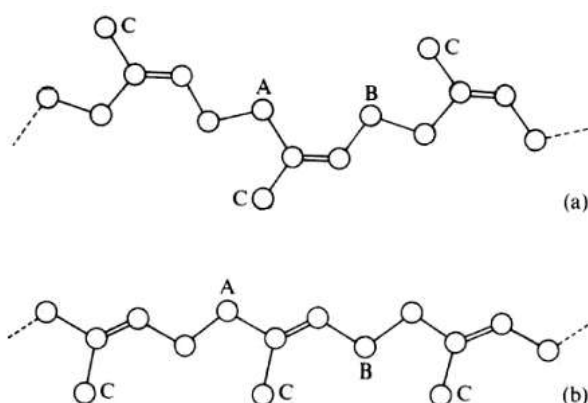
## Sommaire

1. Propriétés physiques et mécaniques du caoutchouc naturel.....	23
1.1. Origine et structure de la molécule de polyisoprène .....	23
1.2. Composés naturels .....	24
1.3. La réticulation .....	25
1.4. Propriétés mécaniques du caoutchouc naturel.....	27
1.5. L'élastomère chargé .....	28
1.5.1. <i>Comportement mécanique aux petites déformations</i> .....	29
1.5.2. <i>Comportement mécanique aux grandes déformations</i> .....	30
2. La cristallisation du caoutchouc naturel.....	31
2.1. Cristallisation thermique.....	31
2.1.1. <i>La maille cristalline</i> .....	31
2.1.2. <i>Morphologie</i> .....	32
2.1.3. <i>Cinétique de cristallisation</i> .....	33
2.1.4. <i>Fusion</i> .....	34
2.2. Cristallisation thermique à l'état déformé .....	35
2.2.1. <i>Cristallisation</i> .....	35
2.2.2. <i>Fusion</i> .....	36
2.4. Cristallisation sous tension .....	38
2.4.1. <i>Déformation cyclique</i> .....	38
2.4.2. <i>Effet de la densité de réticulation</i> .....	40
2.4.3. <i>Comparaison avec le caoutchouc synthétique</i> .....	42
2.4.4. <i>Effet des charges</i> .....	43
2.4.5. <i>Effet de la température</i> .....	46
2.4.6. <i>Effet de la vitesse de sollicitation</i> .....	47
3. Conclusion .....	49
4. References .....	50

## 1. Propriétés physiques et mécaniques du caoutchouc naturel

### 1.1. Origine et structure de la molécule de polyisoprène

Comme tous les polymères, un élastomère est un matériau composé de chaînes macromoléculaires de taille variable elles-mêmes formées par la répétition d'un motif unitaire. Pour le caoutchouc naturel, ce motif unitaire est la molécule d'isoprène, de formule  $C_5H_8$ . Le polyisoprène peut être obtenu en récoltant le latex sécrété par certains végétaux comme l'hévéa. Ce latex est filtré, coagulé avec de l'acide formique ou de l'acide acétique <sup>1</sup>. Il est ensuite lavé puis séché. Le caoutchouc ainsi obtenu subit ensuite une étape de mastication, processus pendant lequel sa masse molaire est réduite par travail mécanique. Le caoutchouc issu de l'hévéa est communément appelé caoutchouc naturel (ou NR pour natural rubber). Il existe aujourd'hui une grande variété d'arbres Hévéa (dont l'hévéa *brasiliensis* qui ne représente plus qu'environ 1% de la production mondiale de caoutchouc naturel) <sup>2</sup> ; chacun produit un latex de masse moléculaire spécifique avec des défauts de conformation particuliers. L'hévéa fournit un latex ayant plus de 98% de molécules de polyisoprène en configuration *cis* (**figure 1**). Il existe cependant une autre variété d'arbres, l'arbre à gutta-percha, qui produit un polyisoprène majoritairement 1,4 *trans*. Le polyisoprène peut aussi être synthétisé, on parle alors de caoutchouc isoprène (IR pour isoprène rubber). Notons qu'il existe d'autres sortes de caoutchoucs synthétiques tels que le polyisobutylène (butyle rubber) et le polybutadiène (diene rubber). Les configurations *cis* le long de la macromolécule du caoutchouc naturel en font un matériau particulièrement flexible, en comparaison avec la gutta-percha ou bien ses homologues synthétiques qui contiennent des configurations *trans*. En outre, le caoutchouc naturel se distingue aussi des élastomères synthétiques car il contient des composés naturels pouvant participer à l'amélioration de ses propriétés physico-chimiques.



**Figure 1.** Structure de la molécule de l'Hévéa (a) et de la Gutta-Percha (b). A-B : unité d'isoprène, C : groupe Méthyle selon Treloar <sup>3</sup>.

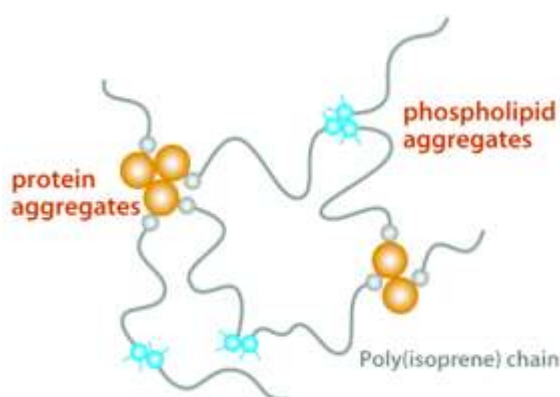


## 1.2. Composés naturels

Le caoutchouc naturel n'est pas uniquement composé de molécules de polyisoprène. Ces dernières sont présentes à 94% en masse totale du latex. Les autres composants tels que les protéines (2,2%), les phospholipides et lipides neutres (3,4%), les hydrates de carbone (0,4%), les sels et oxydes (0,2%), et les traces d'autres éléments sont appelés composés non caoutchoutiques ou impuretés <sup>4</sup>. Altman <sup>5</sup> a pu isoler les composants non caoutchoutiques sur différents échantillons de latex. La partie extraite comprend 53 à 63% d'acides gras dont certains peuvent atteindre la taille d'une chaîne de 24 atomes de carbone <sup>6</sup>. Ils peuvent être libres (aucune liaison chimique ne les relie aux chaînes macromoléculaires) ou liés (présents sous forme de phospholipides).

Les analyses RMN (résonance magnétique nucléaire) donnent un certain nombre d'informations sur la séquence de groupements moléculaires le long de la chaîne de polyisoprène <sup>7,8</sup>. Elles montrent en particulier que deux groupements non caoutchoutiques sont présents en bout de chaîne du polyisoprène : le groupe *w-terminal* et le groupe *α-terminal*. Le groupement *α-terminal* contient des phospholipides. Le groupement *w-terminal* est constitué quant à lui d'une séquence de deux trans-isoprènes et termine la chaîne par un groupement diméthylallyle lié à une protéine par liaison hydrogène. La chaîne centrale de polyisoprène peut quant à elle contenir jusqu'à 5000 (voire plus) unités de cis 1,4-isoprène <sup>9</sup>. Les protéines et les phospholipides participent activement au réseau naturel. Il a été montré par la suite que ces groupements sont probablement tri ou tétra fonctionnels <sup>10</sup> comme illustré en **figure 2**. Par ailleurs, la présence d'agrégats de protéines induit des hétérogénéités dans la structure du réseau naturel <sup>11</sup>.

La rupture des liaisons au niveau des groupements *α* et *w* lors d'une purification poussée (non classique) du caoutchouc naturel (méthode consistant à détacher les protéines et phospholipides liés à la chaîne) met par ailleurs en évidence l'apparition d'une distribution bimodale des chaînes de polyisoprène, d'autant plus marquée que l'hévéa ayant produit le latex est jeune <sup>4, 12</sup>.



**Figure 2.** Représentation schématique du réseau naturel <sup>11</sup>.

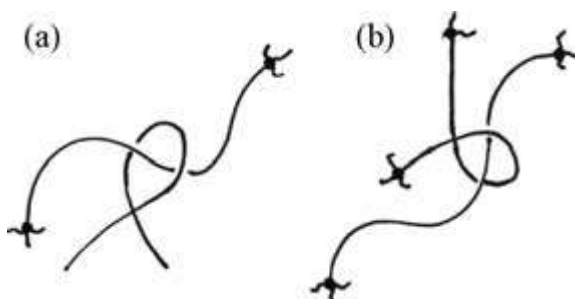
### 1.3. La réticulation

La présence du réseau naturel n'est pas suffisante pour conférer au caoutchouc des propriétés mécaniques suffisantes. Ce dernier n'est donc généralement pas employé tel quel dans l'industrie. Afin de conférer au caoutchouc des propriétés mécaniques convenables, les chaînes de polyisoprène sont liées chimiquement grâce au processus de réticulation. La réticulation peut se faire par formation de ponts soufre ou bien par liaison avec un radical libre provenant du peroxyde. Il est très probable que, suite au processus de réticulation, étant données les températures élevées de cuisson, les composés naturels soient détruits.

La réaction de vulcanisation est initiée à partir de deux activateurs : l'acide stéarique (SA) et l'oxyde de zinc (ZnO). Ces derniers s'associent pour former des cations de zinc  $Zn^{2+}$ , eux-mêmes réagissant avec un accélérateur (CBS), pour former un complexe <sup>13</sup>. Ce dernier est combiné au soufre (S) conduisant à un polysulfure monomérique (Ac-Sx-Ac) <sup>14</sup>. Ce monomère réagit avec les chaînes polymères pour se transformer en un polysulfure polymérique (polymère-Sx-Ac). Ce polysulfure réagit à nouveau avec le polymère et crée un pont entre deux chaînes polymère-Sx-polymère conduisant à la structure finale du caoutchouc réticulé. Les mécanismes complets de réticulation sont décrits dans la littérature <sup>15</sup>. Enfin, des antioxydants (6-PPD) sont généralement associés aux éléments de vulcanisation. Ces derniers permettent de protéger le caoutchouc de la dégradation par oxydation (vieillesse chimique).

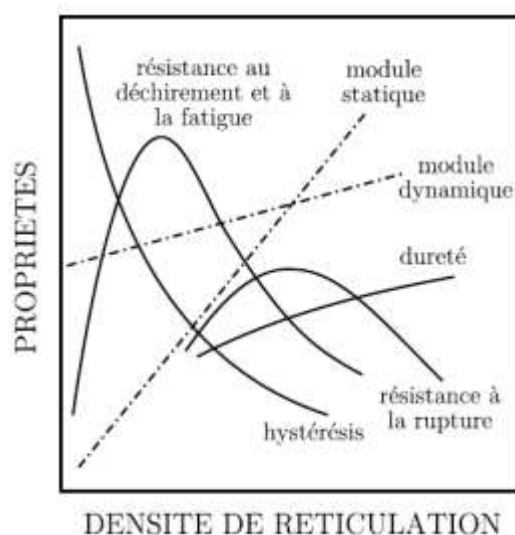
Le caoutchouc naturel, qui est un polymère insaturé, peut aussi être réticulé par des peroxydes (R-O-O-R') par création de liaisons C-C entre une molécule de carbone issue de la chaîne de macromolécule et le radical libre provenant du peroxyde. En général les liaisons formées par réticulation aux peroxydes sont plus stables thermiquement que celles formées par vulcanisation. En pratique cependant, ce système de réticulation a un grand nombre de désavantages. L'un d'entre eux est que certains antioxydants comme le 6-PPD interagissent avec les radicaux libres issus des peroxydes, réduisant ainsi l'efficacité du système de réticulation.

A la fin du processus de réticulation, le matériau possède une densité moyenne de chaînes élastiquement actives ( $\nu$ ) impliquant non seulement les nœuds créés par la réticulation elle-même (nœuds chimiques) mais également des nœuds d'enchevêtrements piégés (nœuds physiques).



**Figure 3.** Nœuds de réticulation (points), enchevêtrements libres (a) et enchevêtrements bloqués (b) dans un élastomère réticulé <sup>16</sup>.

Certaines des propriétés mécaniques que nous définirons ultérieurement sont considérablement améliorées lorsque la densité de réticulation augmente tandis que d'autres se dégradent, comme le montre la **figure 4**. On peut retenir que d'une manière générale, la vulcanisation des élastomères permet d'augmenter le module (visco-) élastique, mais réduit leurs propriétés à la rupture au-delà d'un certain taux de réticulation.



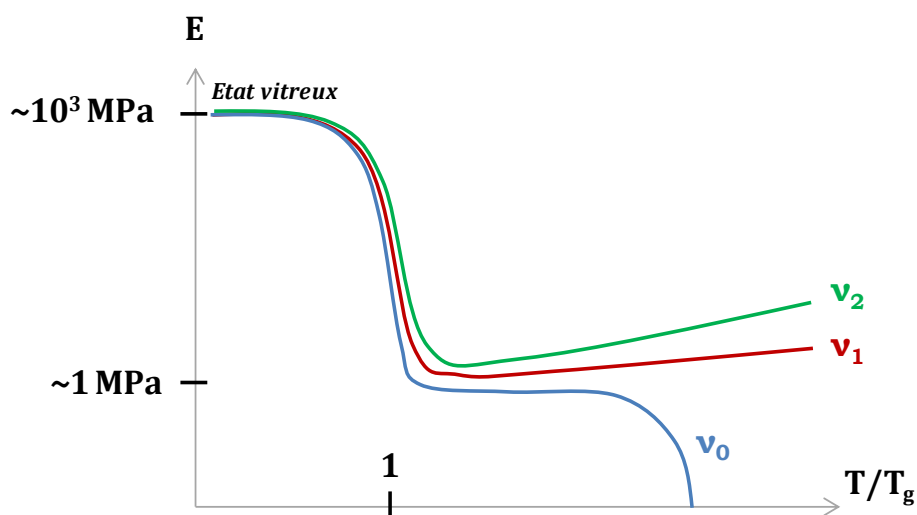
**Figure 4.** Influence de la densité de réticulation sur différentes propriétés mécaniques (extrait de la thèse de Julien Ramier <sup>17</sup>).

Cependant, la densité de réticulation est une grandeur moyenne, et ne renseigne pas sur la longueur des chaînes composant le réseau de réticulation. La nature hétérogène de cette longueur de chaînes est en effet largement discutée dans la littérature. Elle peut être mise en évidence par l'utilisation de diverses techniques expérimentales telles que la thermoporosimétrie <sup>18</sup>, la diffusion des neutrons <sup>11, 19</sup> ou la RMN <sup>20, 21</sup> pour n'en citer que quelques unes. L'influence de ces hétérogénéités sur la dynamique des chaînes, et donc sur les propriétés mécaniques <sup>22</sup> a également fait l'objet de travaux théoriques <sup>22, 23</sup>.

Ces hétérogénéités apparaissent lors du processus de réticulation. Dans le cas de la réticulation par le soufre, des produits résiduels, parmi lesquels des molécules de ZnS, sont créés <sup>24</sup>. Ces derniers peuvent former avec le ZnO des agrégats dispersés de manière hétérogène dans le polymère, comme l'ont montré des observations en imagerie filtrée en énergie (EFTEM) <sup>25</sup>. Leur nombre et leur taille sont fortement dépendants de la quantité d'éléments réticulants <sup>26</sup>. Ce sont eux qui sont à l'origine des hétérogénéités de réticulation. Des études récentes <sup>21, 27</sup> montrent que les matériaux réticulés au peroxyde sont également hétérogènes.

## 1.4. Propriétés mécaniques du caoutchouc naturel

Comme tout matériau polymère, lorsqu'il est soumis à une sollicitation mécanique, l'élastomère présente une réponse viscoélastique. Pour de très faibles sollicitations, son comportement est linéaire et le module est indépendant de la déformation (ou de la contrainte) appliquée. La **figure 5** schématise l'évolution typique du module lors d'une sollicitation dynamique aux petites déformations en fonction de la température. Aux basses températures, l'élastomère est dans l'état vitreux. Le module mesuré est de l'ordre de quelques GPa. Cette rigidité est due au grand nombre d'interactions de type Van der Waals entre les chaînes. L'énergie mise en jeu dans les interactions entre les segments est supérieure à celle de l'agitation thermique. Quand la température augmente, on observe une diminution brutale du module élastique pour une température appelée température de relaxation  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ) (associée à la température de transition vitreuse  $T_g$  de l'élastomère). La valeur de  $T_g$  dépend de la mobilité intrinsèque des chaînes et est influencée par l'encombrement stérique des segments, leurs interactions, et très légèrement par la réticulation. Pour les plus fortes températures, correspondant à l'état caoutchoutique, la valeur du module est comprise entre 0.1 et 1 MPa. L'agitation thermique devient prédominante sur les interactions entre les chaînes. La majorité des applications impliquent des élastomères avec une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante, et donc à l'état caoutchoutique à température ambiante. Dans cet état, dans un domaine de déformation inférieur à 0.5, le module élastique est considéré linéaire. Pour de plus grandes déformations, on observe un comportement non linéaire.



**Figure 5.** Représentation schématique du module élastique en fonction de la température pour un élastomère cru ( $v_0$ ) ou réticulé à différents taux de soufre ( $v_2 > v_1$ ).

La réponse mécanique d'un élastomère peut être simplement déduite de la modélisation du comportement d'une chaîne de polymère, sans interaction avec les chaînes avoisinantes. Le modèle le plus simple est le modèle Gaussien qui suppose un assemblage de segments libres en rotation. L'élasticité de la chaîne est entropique et est déduite d'une description statistique des conformations possibles de ces segments.

Le comportement mécanique d'un réseau composé de telles chaînes peut être déduit en supposant que la déformation de chacune des chaînes est proportionnelle à la déformation macroscopique du matériau (hypothèse affine). Selon ce modèle, la contrainte nominale s'exprime de la façon suivante :

$$\sigma = \nu RT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (1)$$

Avec R la constante des gaz parfaits et  $\lambda$  le taux d'extension, calculé en mesurant le rapport de la longueur de l'échantillon l sur sa longueur initiale  $l_0$ . Le facteur  $\nu RT$  peut être substitué par G le module de cisaillement ou bien par  $E/3$  :

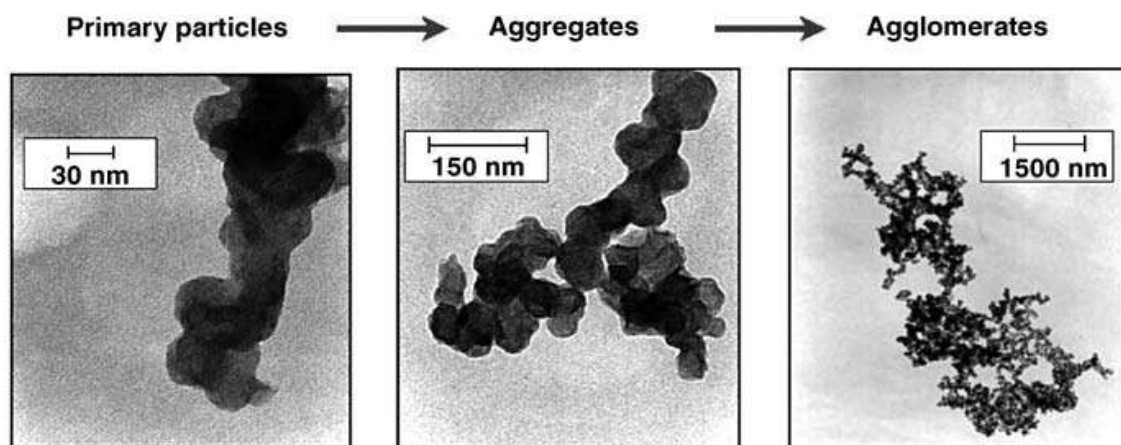
$$E = 3\nu RT \quad (2)$$

Le modèle Gaussien peut être affiné à plusieurs niveaux : (i) en tenant compte de l'extensibilité limite des chaînes (la description gaussienne est remplacée par une description faisant intervenir une fonction Langevin réciproque) (ii) en décrivant de manière plus ou moins élaborée la répartition spatiale des nœuds de réticulation <sup>28, 29</sup>, (iii) au niveau de l'environnement des chaînes en tenant compte de la présence des enchevêtrements dans la description de leur dynamique <sup>30, 31</sup>.

## 1.5. L'élastomère chargé

Les charges sont introduites dans les élastomères dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques <sup>32</sup>. Une des charges les plus couramment utilisées est le noir de carbone. Chimiquement, ce dernier est composé de 90-99% de carbone, généralement obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures. L'une de ses caractéristiques les plus importantes est sa surface spécifique. Elle correspond à la surface développée par unité de masse et vaut quelques centaines de mètres carrés par gramme. Cette surface spécifique est directement liée à la taille des particules primaires qui contrôlent, pour une quantité de charges donnée, la distance caractéristique entre deux charges. Un autre paramètre important est la structure géométrique. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégats insécables. En outre, une attraction faible existe entre les agrégats conduisant à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. Ces différentes échelles de structuration peuvent être mises en évidence par microscopie électronique à transmission (TEM) <sup>33, 34</sup>, comme illustré en **figure 6**.

En raison de la morphologie complexe des agrégats, une partie des chaînes peut ne pas participer à la déformation du réseau polymère car incluses dans la structure des agrégats. Cette fraction de polymère occlus est concentrée à l'intérieur (intra-agrégats) ou entre deux agrégats adjacents (inter-agrégats). De plus, dès la mise en œuvre de l'élastomère, une partie des chaînes polymères se retrouve liée aux charges par des interactions fortes (de type Van der Waals).



**Figure 6.** Image par transmission électronique de charges de noir de carbone<sup>34</sup>.

### 1.5.1. Comportement mécanique aux petites déformations

En se basant sur l'équation proposée par Einstein pour la viscosité d'une suspension colloïdale de sphères rigides, Smallwood<sup>35</sup> a proposé une relation décrivant l'évolution du module d'élasticité  $E$  d'un élastomère chargé en fonction du module de la matrice non chargée  $E_0$  et de la fraction volumique de charge  $\varphi$ . Cette relation n'est cependant valable que pour les milieux très dilués. Guth et Gold<sup>36</sup> la modifient donc en y ajoutant un terme du second ordre traduisant les interactions entre particules pour de plus fortes fractions de charges :

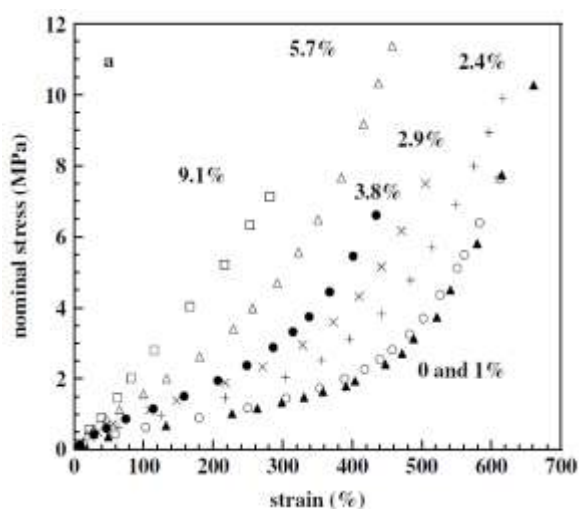
$$E = E_0(1 + 2,5\varphi + 14,1\varphi^2) \quad (3)$$

Cette équation a été redéfinie par Guth dans le cas d'objets non sphériques par l'addition d'un facteur de forme. Medalia<sup>37</sup>, en se basant sur des mesures d'adsorption de DBP (Di(n-diButyl Phtalate), propose de prendre en compte la fraction de polymère occlus dans la fraction volumique de charges. Cependant, sa correction est critiquable car elle ne prend pas en compte la dépendance de la fraction occluse avec la mise en œuvre ou le malaxage qui peuvent en effet influencer l'état d'agglomération final des charges.

L'introduction de charges conduit à une non-linéarité du comportement dans le domaine de déformations inférieures à 100% ( $\lambda < 2$ ). Ce phénomène peut être observé lors d'essais dynamiques ou bien lors de tests plus classiques de traction monotone. Cet « effet Payne » est caractérisé par une diminution importante du module dynamique lorsque l'amplitude de la déformation augmente (la chute du module élastique est associée à un maximum du module de perte traduisant une dissipation d'énergie d'autant plus élevée que la chute de  $G'$  est importante. D'une façon générale, l'effet Payne est interprété par des processus de désagglomération ou rupture du réseau de charges ou par des mécanismes mis en jeu à l'interface charge-matrice.

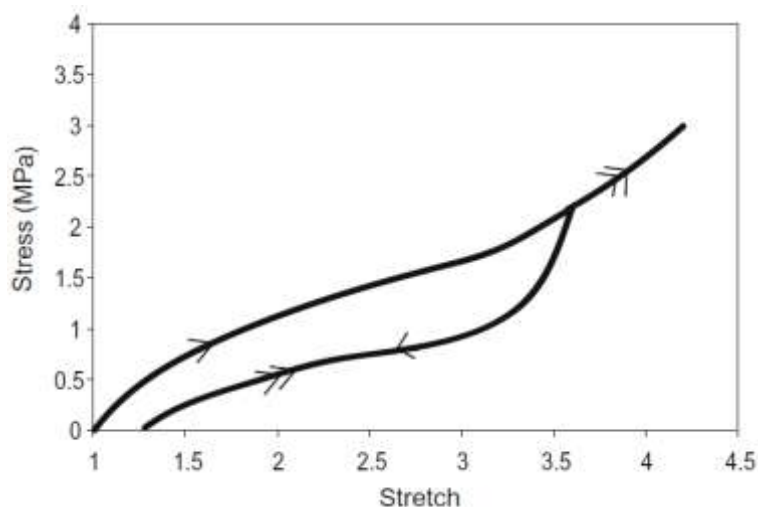
### 1.5.2. Comportement mécanique aux grandes déformations

Pour des déformations élevées, le caoutchouc chargé présente une augmentation plus rapide de la contrainte en fonction de la déformation que la matrice seule (**figure 7**). Dans tous les cas, ce durcissement est lié à l'extensibilité limite des chaînes du réseau. Il est d'autant plus rapide que le taux de charges qu'on y introduit est important.



**Figure 7.** Comportement mécanique de différents caoutchoucs naturels chargés avec des nanotubes. Les pourcentages sont donnés en fraction volumique <sup>38</sup>.

Ce comportement mécanique est modifié après l'application d'un premier chargement, entraînant une perte de rigidité pour les déformations suivantes, ainsi qu'une déformation rémanente. Cet effet a été étudié par Mullins <sup>39</sup> qui a lui donné son nom. Il est illustré en **figure 8**. Un échantillon est étiré à une déformation maximale, puis déchargé pour le laisser relaxer pendant plusieurs heures. Un nouveau chargement conduit à une courbe contrainte-déformation inférieure à celle mesurée lors du premier chargement. Pour une déformation supérieure à la déformation maximale atteinte lors du premier cycle, la seconde courbe rejoint la première.



**Figure 8.** Effet Mullins sur la courbe de contrainte-déformation d'élastomères chargés. Le module du second cycle (double flèche) est plus faible que celui obtenu pour la première extension (simple flèche) <sup>40</sup>.

Nous avons passé en revue, de façon succincte, les propriétés physiques et mécaniques d'élastomères chargés et non chargés. Nous avons pu constater que ces derniers ont une forte capacité à se déformer à température ambiante. De plus, la grande flexibilité des macromolécules du caoutchouc naturel et sa grande stéréorégularité conduisent à une excellente capacité de ses chaînes à s'aligner les unes par rapport aux autres et donc à cristalliser.

Dans la seconde partie nous nous intéressons plus particulièrement à ce phénomène de cristallisation sous tension du caoutchouc naturel.

## 2. La cristallisation du caoutchouc naturel

Afin de nous familiariser avec certains concepts de la cristallisation des polymères, nous présenterons d'abord certains aspects expérimentaux et thermodynamiques de la cristallisation thermique, un processus commun à de nombreux polymères. Nous présenterons ensuite l'effet d'une déformation sur ce phénomène de cristallisation thermique pour finalement nous intéresser au phénomène de cristallisation sous tension à proprement parler, c'est-à-dire lors d'une déformation d'un matériau à une température à laquelle il ne peut cristalliser sans déformation. Nous verrons quels en sont les mécanismes, quels sont les paramètres matériaux et environnementaux le contrôlant.

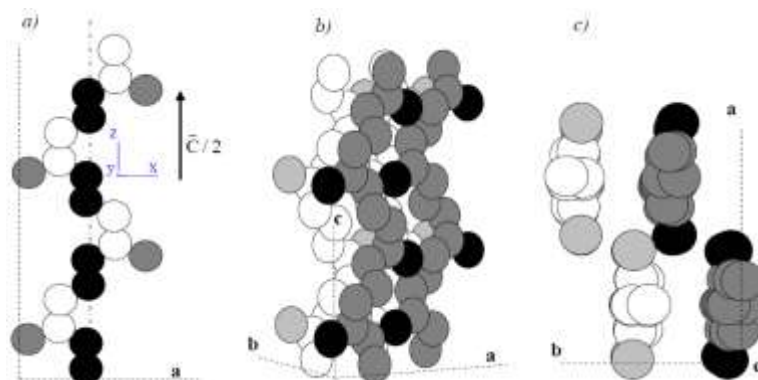
### 2.1. Cristallisation thermique

#### 2.1.1. La maille cristalline

Une des premières études détaillées de la structure cristalline du caoutchouc naturel est attribuée à C.W Bunn <sup>41</sup>. Selon lui, le caoutchouc naturel cristalliserait



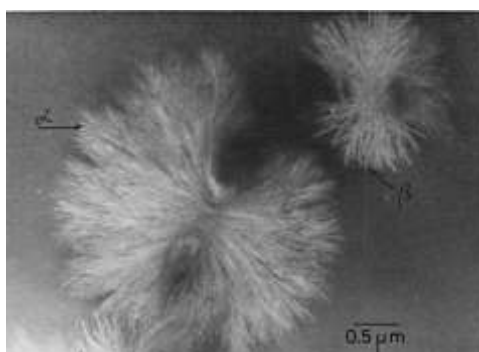
selon une maille monoclinique  $P2_1/a$ . Plus tard, Nyburg <sup>42</sup> puis Benedetti et al. <sup>43</sup> montrent que le caoutchouc cristallise plus favorablement dans une maille orthorhombique  $Pbca$ , dont les paramètres de maille sont :  $a = 12,54 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,04 \text{ \AA}$  et  $c = 8,29 \text{ \AA}$ . Dans cette structure, un cristal de polyisoprène est composé de quatre chaînes. Deux d'entre elles possèdent des groupements méthyles orientés vers le haut et les deux autres ont les groupements méthyles orientés vers le bas (**figure 9**). Cette structure cristalline ne dépend pas du mode de cristallisation, qu'elle soit induite par la température (TIC) ou par la déformation (SIC).



**Figure 9.** (a) Configuration de la chaîne cis-polyisoprène : simple liaison (noir), double liaison (blanc), groupe méthyle (gris). (b) Empaquetage des chaînes dans la maille cristalline en vue perspective et (c) dans le plan orthogonal à l'axe de traction. La figure est extraite de la thèse de Trabelsi <sup>44</sup>.

### 2.1.2. Morphologie

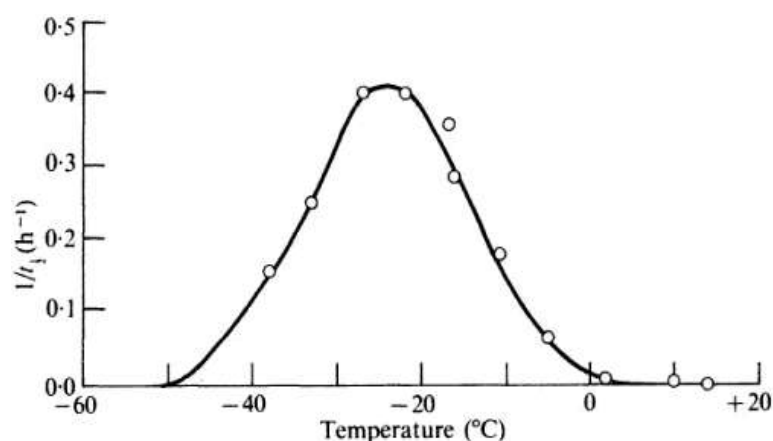
Les cristaux de caoutchouc formés à froid adoptent la forme classique de sphérolites <sup>45-47</sup>. Par DSC <sup>47, 48</sup> ou par variation de volume <sup>49</sup>, différents auteurs repèrent, lors de la fusion d'un NR cristallisé à froid, la présence de deux types de cristaux lamellaires dans le cis-polyisoprène, nommées lamelles  $\alpha$  et  $\beta$ , de stabilités thermiques différentes. Les premières ont une direction de croissance parallèle au paramètre de maille  $a$ , les secondes ont une direction de croissance parallèle au paramètre de maille  $b$  <sup>46</sup>. Rench suppose que ces différences morphologiques seraient dues à des agents nucléants différents. Les agents nucléants pour les cristaux lamellaires  $\alpha$  seraient des impuretés amenant à la formation de microgels (un microgel apparaît au centre de la sphérolite, **figure 10**), alors que les cristaux de type  $\beta$  naîtraient plutôt à partir de microcontraintes locales.



**Figure 9.** Observation TEM d'un échantillon de caoutchouc naturel ayant cristallisé à  $-25^{\circ}\text{C}$  <sup>47</sup>.

### 2.1.3. Cinétique de cristallisation

La cristallisation est un phénomène cinétique dépendant fortement de la température de l'échantillon (**figure 11**). Si la température est trop basse, c'est-à-dire proche de la température de transition vitreuse du matériau, la diffusion des chaînes, associée au mouvement de relaxation  $\alpha$ , est fortement ralentie. Si la température est au contraire trop élevée, c'est à dire proche de la température de fusion du cristal infini ( $T_{m,\infty}$ ), la nucléation est ralentie. Pour des températures intermédiaires, le processus de cristallisation se fait de façon optimale. La température optimale de cristallisation thermique d'un échantillon de caoutchouc (naturel ou synthétique) non déformé est généralement mesurée à  $-25^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 10.** vitesses de croissance cristalline d'un caoutchouc naturel non réticulé en fonction de la température de cristallisation <sup>50</sup>.

La cinétique de cristallisation thermique peut être facilement décrite par la théorie de Hoffman-Lauritzen <sup>51</sup>. Celle-ci, nommée  $G$ , prend en compte les contributions respectives de la diffusion des chaînes et de la nucléation dans la cinétique de croissance des cristallites. Un certain nombre de cas particuliers de cristallisation thermique peuvent être décrits par cette approche (nucléation primaire ou secondaire, description de différents régimes de croissance). Pour une lecture détaillée de ces processus, le lecteur peut se référer aux publications du même auteur. Dans le cas

d'une nucléation secondaire (c'est-à-dire s'effectuant à partir d'un germe préexistant), la croissance des cristallites est donnée par :

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-\Delta F^*}{RT}\right] \exp\left[-\frac{4b_0\sigma\sigma_e T_{m,\infty}}{k_b T \Delta H_m (T_{m,\infty} - T)}\right] \quad (4)$$

$G_0$  est un facteur pré-exponentiel généralement supposé indépendant de la température. Le terme de gauche est associé au transport par diffusion de la chaîne à la surface du cristal.  $\Delta F^*$  est l'énergie d'activation du mouvement des segments de chaîne (reliés au mécanisme relaxationnel  $\alpha$ ) et  $R$  la constante des gaz parfaits. Le terme de droite est un terme de nucléation. Il représente la probabilité de formation d'un germe stable.  $b_0$  est l'épaisseur de la couche cristalline sur laquelle vient se poser le germe,  $k_b$  est la constante de Boltzmann,  $\sigma$  et  $\sigma_e$  sont les énergies libres de surface latérale et de bout de chaînes et  $\Delta H_m$  l'enthalpie de fusion <sup>47</sup>.

L'étude de la cinétique de cristallisation thermique concerne généralement des élastomères non réticulés. Tanaka <sup>4</sup> est l'un des principaux contributeurs des travaux menés sur ce thème dans le cas du caoutchouc naturel non réticulé. Les acides gras liés au réseau naturel (phospholipides) jouent alors le rôle d'agents nucléants. D'autre part, les acides gras libres (miscibles dans la phase amorphe) jouent le rôle de plastifiants et améliorent la diffusion des chaînes lors du processus de croissance cristalline <sup>6, 52</sup>. On parle alors d'effet synergétique. Ces effets permettraient d'expliquer la meilleure capacité du caoutchouc non réticulé à cristalliser à froid par rapport à un caoutchouc synthétique <sup>52</sup>.

La cristallisation thermique est peu favorable dans le cas d'échantillons réticulés. Selon Gent <sup>53</sup>, le retard de cristallisation en présence de nœuds chimiques est attribué à un effet de volume exclu pour la cristallisation créé par les nœuds, ces derniers interdisant tout processus de nucléation ou de croissance cristalline en leur voisinage. Cette conclusion est également partagée par Andrews <sup>54</sup>. De plus, il est très probable que le processus de réticulation, compte tenu des très hautes températures de vulcanisation (170°C typiquement pour une réticulation au soufre) détruit les impuretés naturelles présentes initialement dans le caoutchouc naturel (impuretés dont nous avons précédemment rappelé les effets bénéfiques sur la cristallisation). Malgré cela, la vitesse de cristallisation thermique d'un caoutchouc naturel réticulé reste environ trois fois plus grande que celle de son homologue synthétique <sup>55</sup>. Gent attribue cette différence au défaut de stéréorégularité des chaînes de polyisoprène synthétique.

#### 2.1.4. Fusion

L'équation de Gibbs-Thomson est habituellement utilisée pour traduire l'évolution de la température de fusion en fonction de l'épaisseur des lamelles  $l$ . Généralement, cette épaisseur est supposée fine devant les dimensions latérales de la cristallite, ce qui conduit à la formule simplifiée suivante :

$$T_m = T_{m,\infty} \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H_m} \right) \quad (5)$$

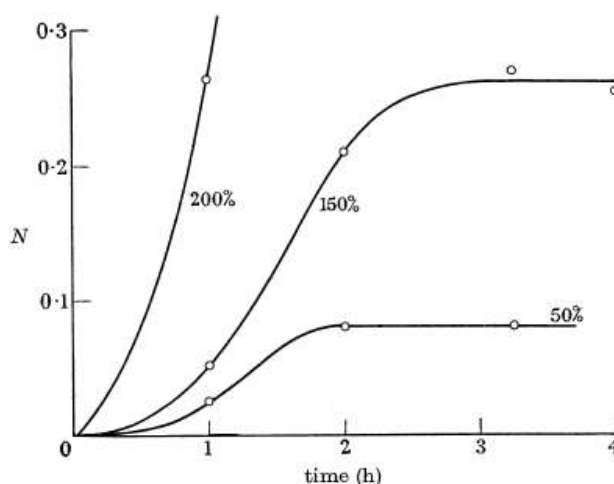
Cette approche décrit relativement bien la relation entre la taille des cristallites et la température de fusion d'échantillons de caoutchouc naturel <sup>47, 56</sup>. Plus la taille de la lamelle est épaisse, plus la température de fusion sera élevée : on parle alors généralement de stabilité thermique (ou thermodynamique) élevée ; la stabilité thermique maximale correspond alors au cas hypothétique du cristal infini ( $T_m = T_{m,\infty}$ ).

## 2.2. Cristallisation thermique à l'état déformé

L'étude de la cristallisation thermique à l'état déformé peut être menée selon deux protocoles distincts. Le premier protocole consiste à déformer l'échantillon à température ambiante, à le maintenir à une déformation donnée, puis à le refroidir, en général à  $-25^\circ\text{C}$ , la température optimale de cristallisation thermique. Selon un deuxième protocole, les cristaux sont entièrement fondus pendant le maintien avant d'être refroidis <sup>47, 55, 57, 58</sup>. Cette deuxième méthode a un intérêt certain puisqu'elle permet de suivre la cinétique de cristallisation thermique, des premiers germes jusqu'à la valeur de cristallinité saturante.

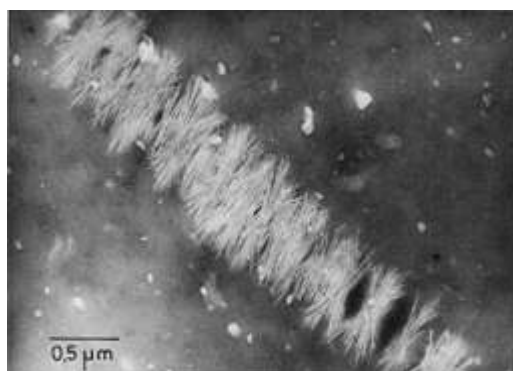
### 2.2.1. Cristallisation

La cinétique de cristallisation thermique du caoutchouc naturel est fortement accélérée avec le niveau de déformation de l'échantillon, comme l'illustre la **figure 12** <sup>55, 57-59</sup>. Pour un niveau de déformation donné, cette cinétique est accélérée pour les échantillons de plus faible densité de réticulation <sup>58, 60</sup> mais également dans un échantillon de caoutchouc naturel réticulé en comparaison avec un échantillon synthétique réticulé <sup>55, 57, 61</sup>. Ces résultats sont donc cohérents avec le comportement en cristallisation thermique discuté plus haut.



**Figure 11.** Densité de nombre (en  $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ ) de lamelles de type  $\alpha$  observées par microscopie électronique en fonction du temps de cristallisation à  $-28^\circ\text{C}$  et de la déformation d'un NR réticulé <sup>59</sup>.

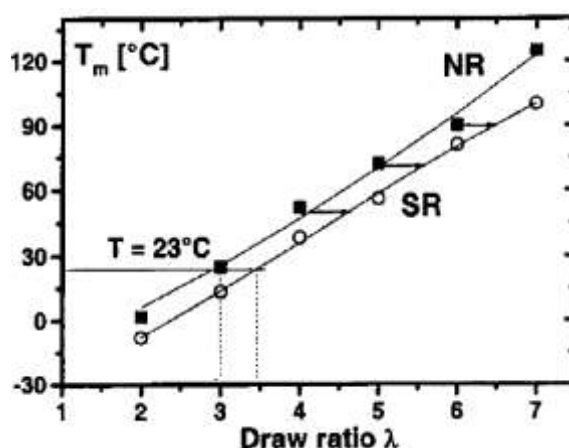
La structure cristalline développée lors d'une cristallisation thermique à l'état déformé est communément appelée shish-kebab et est très similaire à celle observée lors de la cristallisation sous écoulement d'échantillons de polyéthylène<sup>62, 63</sup>. Le shish correspond aux cristaux dont la croissance se fait selon l'axe de traction (fibrilles) et le kebab les cristaux dont la croissance se fait dans la direction perpendiculaire à l'axe de traction (lamelles). Les fibrilles n'ont jamais pu être mises en évidence par imagerie. Les lamelles sont cependant clairement identifiées (**figure 13**). Selon Andrews<sup>59</sup>, le processus de formation des lamelles  $\alpha$  est sensiblement identique au processus de formation des sphérolites  $\alpha$  typiques de la cristallisation thermique. La structure shish-kebab peut alors être vue comme une sphérolite étirée selon l'axe de traction. Tout comme pour la cristallisation thermique, des cristaux  $\alpha$  et  $\beta$  sont observés<sup>47, 54, 59</sup>. Finalement, l'étude de la morphologie cristalline obtenue par ce protocole donne assez peu d'informations sur la structure des cristaux induits uniquement sous déformation, c'est-à-dire avant le traitement thermique.



**Figure 12.** Shish kebab, NR déformé à 100% puis refroidi à  $-26^{\circ}\text{C}$  pendant 2h<sup>47</sup>.

### 2.2.2. Fusion

Dans cette partie nous nous intéressons à la fusion de cristallites ayant été formées sous tension et à des températures proches ou égales à  $-25^{\circ}\text{C}$ . Les études WAXS montrent que la cristallinité semble diminuer de façon quasi linéaire lorsque la température augmente<sup>57, 60, 64</sup>. Trabelsi montre également que le volume moyen de ces cristallites reste constant jusqu'à leur disparition complète<sup>57, 60</sup>. Ce résultat indique que la fusion à l'état déformé se fait par une diminution du nombre moyen des cristallites. La température pour laquelle la totalité des cristallites fond, appelée  $T_m$ , est généralement évaluée en fonction de la déformation. D'après Trabelsi, cette température est d'autant plus élevée que la densité de réticulation est faible<sup>60</sup>. L'auteur justifie cette observation en remarquant que la taille des cristaux mesurée dans le cas des échantillons les moins réticulés est plus grande, menant à une augmentation de la stabilité thermique des cristallites. Par ailleurs, La température de fusion est plus élevée dans le cas d'un caoutchouc naturel par rapport à un caoutchouc synthétique<sup>55, 57</sup> comme le montre la **figure 14**.



**Figure 13.** Température de fusion de caoutchouc naturel réticulé (NR) et son homologue synthétique (SR) en fonction de la déformation imposée <sup>57</sup>.

L'effet de la déformation sur  $T_m$  peut être prédit par la thermodynamique. Yamamoto et White <sup>65</sup> ont développé dans ce but une approche intéressante. Ils s'appuient principalement sur la théorie développée par Flory <sup>66</sup> que nous aborderons plus en détail par la suite. Flory remarque que, puisque les chaînes s'orientent selon l'axe de traction pendant la déformation, leur entropie configurationnelle diminue d'une quantité  $\Delta S_{def}$  liée au niveau de déformation atteint. Pour une déformation donnée, la température de fusion est augmentée par rapport à la température de fusion du cristal infini:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m,\infty}} = \frac{\Delta S_{def}}{\Delta H_m} \quad (6)$$

Plusieurs théories permettent d'estimer le terme  $\Delta S_{def}$  en fonction de la déformation <sup>66, 67</sup>. Pour exemple, prenons l'expression déduite du modèle affine évoqué précédemment :

$$\Delta S_{def} = -\frac{\nu R}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (7)$$

Remarquons que cette approche théorique, bien qu'elle décrive correctement l'effet de la déformation sur la température de fusion, suppose des cristallites de taille infinie. Elle ne semble donc pas adaptée pour décrire les effets de taille observés expérimentalement par Trabelsi <sup>60</sup>.

L'étude de la cristallisation thermique à l'état déformé apparaît être une première approche intéressante vers la compréhension du phénomène de cristallisation sous tension. Cependant, il paraît difficile de dissocier les différents processus de cristallisation impliqués : cristallisation sous tension et cristallisation thermique. La partie suivante traite du phénomène de cristallisation sous tension tel qu'il est défini

dans la littérature, c'est-à-dire pour des températures égales ou supérieures à la température ambiante (température à laquelle le caoutchouc naturel non déformé est généralement à l'état amorphe).

## 2.4. Cristallisation sous tension

La cristallisation sous tension du caoutchouc naturel a fait l'objet de nombreuses études expérimentales depuis sa découverte en 1925<sup>68</sup>. Les techniques expérimentales employées pour la caractériser sont très variées : rayons X aux petits angles (SAXS)<sup>69</sup>, spectroscopie infrarouge<sup>70-73</sup>, relaxation mécanique<sup>74</sup>, biréfringence<sup>75</sup> ou calorimétrie différentielle à balayage (DSC)<sup>76</sup> pour n'en citer que quelques-unes. Cependant, depuis l'apparition récente des sources synchrotron, la cristallisation sous tension est aujourd'hui surtout étudiée par l'intermédiaire des rayons X. Il s'agit également de la principale technique employée dans cette thèse. Cette partie sera donc essentiellement consacrée à l'étude RX in situ de la SIC du caoutchouc naturel. Cependant, en raison d'une littérature abondante, nous ne pourrions proposer une bibliographie exhaustive sur ce thème. Le lecteur pourra alors se référer à deux revues récentes qui y sont intégralement consacrées<sup>77, 78</sup>.

### 2.4.1. Déformation cyclique

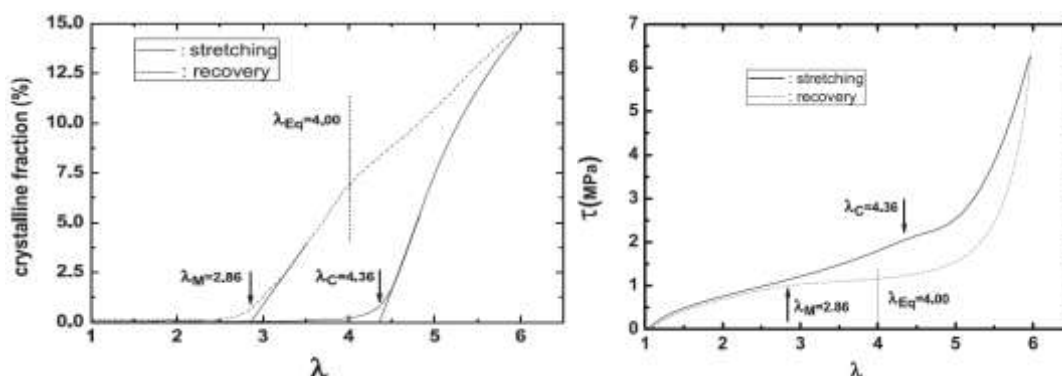
Une approche expérimentale très classique du phénomène de cristallisation sous tension consiste à observer sous X l'évolution de la phase cristalline lors d'un cycle de traction/rétraction à température ambiante. La fraction volumique de la phase cristalline est généralement appelée index de cristallinité. Ce terme sera employé dans l'ensemble de la thèse. La vitesse de sollicitation choisie est généralement assez lente ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) dans le but de permettre l'acquisition de clichés de diffraction de façon quasi continue pendant l'essai.

A l'état non déformé et à température ambiante, un échantillon de caoutchouc réticulé est naturellement amorphe (la vitesse de croissance cristalline à cette température est quasi-nulle, cf. **figure 11**). La **figure 15** présente les courbes classiques de cristallinité et de contrainte mécanique obtenues lors de l'essai cyclique. Les premiers signes de cristallisation apparaissent à une déformation d'environ 300% ( $\lambda_c = 4$ ). L'index de cristallinité augmente ensuite de façon régulière avec la déformation jusqu'à atteindre une valeur d'environ 15% à une déformation de 500% ( $\lambda = 6$ ). Durant cette phase de traction, l'évolution de la contrainte mécanique peut se décomposer en deux parties :

- Juste après la déformation de début de cristallisation, la contrainte tend à se stabiliser car l'effet durcissant dû à l'étirement des chaînes est compensé par la relaxation des chaînes amorphes. Ce comportement est prédit par Flory<sup>66</sup> : la cristallisation d'une portion de la chaîne a pour effet d'augmenter l'entropie configurationnelle de la portion restante qui relaxe donc les contraintes.
- Au-delà de  $\lambda = 5$ , la contrainte mécanique augmente fortement car l'effet durcissant des cristallites, non déformables, devient prédominant par rapport à la relaxation des chaînes amorphes.

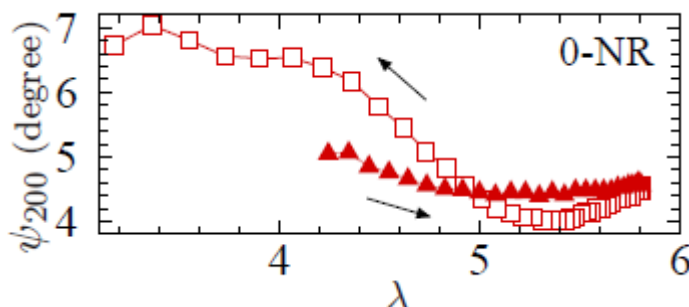
Pendant la rétraction, l'index de cristallinité diminue progressivement, indiquant une fusion des cristallites. La totalité des cristallites disparaît à une déformation d'environ 200% ( $\lambda_m = 3$ ). La contrainte diminue également et rejoint la courbe de traction lorsque l'ensemble des cristallites ont fondu.

Pour une déformation donnée, l'index de cristallinité pendant la rétraction est donc supérieur à celui mesuré en traction. Inversement, la contrainte mesurée pendant la phase de rétraction est inférieure à celle en traction. On parle alors d'hystérèse cristalline et mécanique.



**Figure 14.** Index de cristallinité d'un échantillon de caoutchouc naturel cyclé à température ambiante et une vitesse de  $3,3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  <sup>79</sup>.

La désorientation des cristallites ( $\psi$ ) est également fréquemment rapportée dans la littérature. Selon les auteurs, ce paramètre est constant <sup>60, 79</sup> ou bien diminue <sup>80-82</sup> pendant la phase de traction. Une ré-orientation des cristallites est observée au début de la phase de rétraction <sup>79, 80, 82</sup>. Pour des niveaux de déformation plus faibles, les cristallites finissent par se désorienter à nouveau avant leur fusion complète à  $\lambda_m$  (cf. **figure 16**). L'ensemble des études citées montrent que la désorientation des cristallites reste généralement faible ( $\psi < 10^\circ$ ), suggérant alors qu'un niveau d'orientation des chaînes élevé est nécessaire pour que les chaînes amorphes cristallisent sous tension mais également pour que les cristallites restent stables thermiquement.



**Figure 15.** Désorientation des cristallites selon l'axe de traction en fonction de la déformation pour un échantillon de caoutchouc naturel étiré à température ambiante à la vitesse de  $0,54 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  <sup>83</sup>.

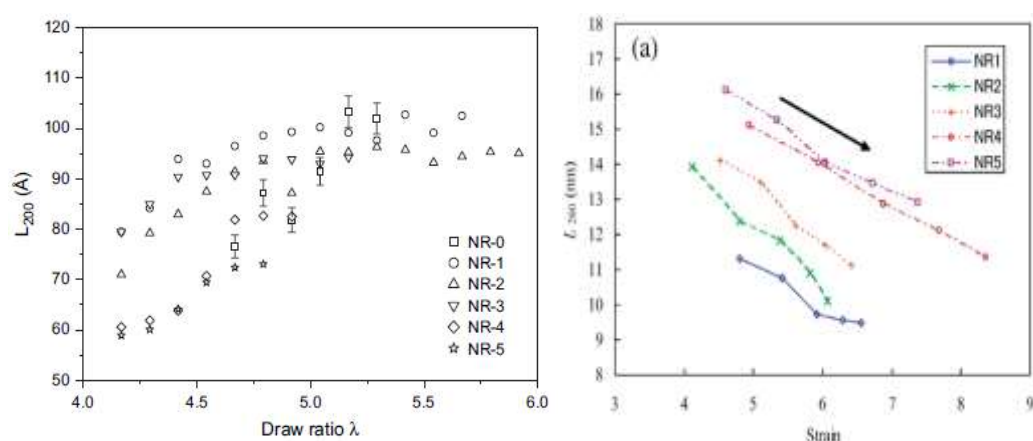


### 2.4.2. Effet de la densité de réticulation

Dans ce paragraphe, nous traiterons du cas classique de la réticulation par le soufre. Le cas de la réticulation par le peroxyde, également intéressant, ne sera pas étudié. Le lecteur peut se référer à des études de référence à ce sujet <sup>84, 85</sup>.

Les dimensions caractéristiques des cristallites sont généralement données par les trois longueurs de l'espace dans le repère du réseau cristallin, c'est à dire  $L_{002}$ ,  $L_{120}$  et  $L_{200}$  qui sont les longueurs respectives des cristallites dans les directions c, b et a, la direction c définissant l'axe de traction.

Les tailles des cristallites selon l'axe de traction <sup>60, 81</sup> mais également selon le plan orthogonal à l'axe de traction <sup>81, 82</sup> sont d'autant plus faibles que la densité de réticulation est élevée (**figure 17**). Le volume des cristallites diminue donc quand la densité de réticulation augmente. En outre, selon les auteurs, la longueur des cristallites dans l'axe de traction est constante avec la déformation <sup>60</sup> (**figure 12b**) ou bien évolue légèrement pour atteindre une taille constante <sup>81</sup>. Des tendances contradictoires sont observées concernant les tailles des cristallites dans le plan orthogonal à la traction ( $L_{200}$  et  $L_{120}$ ). Pour certains auteurs les longueurs  $L_{120}$  et  $L_{200}$  diminuent pendant la traction <sup>60, 82</sup> alors que d'autres ont constaté une légère augmentation avec une saturation aux grandes déformations <sup>81</sup>. Il est difficile d'expliquer de tels écarts alors que les matériaux étudiés sont très similaires d'une étude à l'autre (systèmes de réticulation identiques, même gamme de densité de réticulation, vitesses d'essai similaires). Il est cependant possible que ces différences soient liées à l'utilisation de méthodes de traitement des clichés de rayons X différentes en fonction des auteurs.

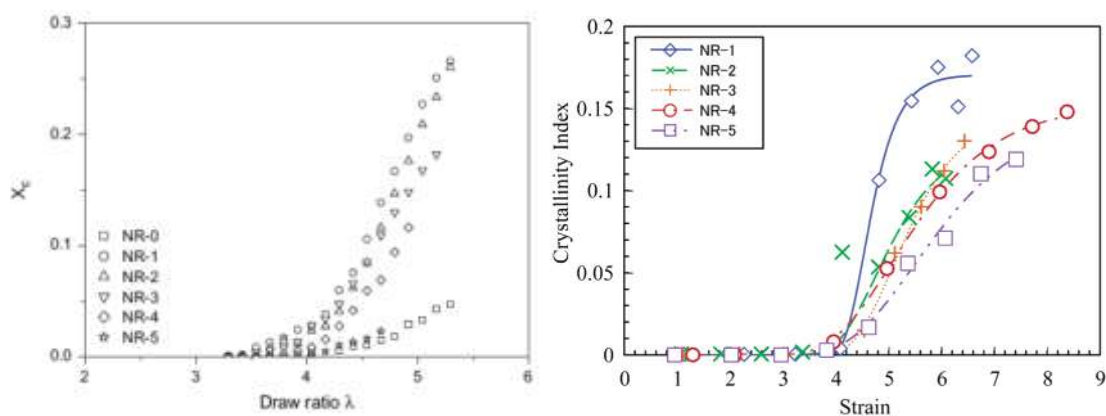


**Figure 16.** Taille des cristallites dans la direction (200) lors d'une traction à vitesse relativement lente ( $\sim 10^{-3}$  s $^{-1}$ ) selon Chenal et al. <sup>81</sup> (gauche) et Tosaka et al. <sup>82</sup> (droite). La densité moyenne de réticulation est déterminée par gonflement. Elle s'étend de  $0.23$  à  $1.95 \times 10^{-4}$  mol.cm $^{-3}$  (NR-0 à NR-5) dans l'étude de Chenal et al. et de  $1.01$  à  $1.12 \times 10^{-4}$  mol.cm $^{-3}$  dans l'étude de Tosaka et al. (NR5 à NR1).

La pente de cristallinité  $dx/d\lambda$  en fonction de la déformation semble fortement dépendante de la densité de réticulation (**figure 18**). De plus, Chenal montre que cette pente est maximale pour les matériaux moyennement réticulés <sup>81</sup>. En effet, si la

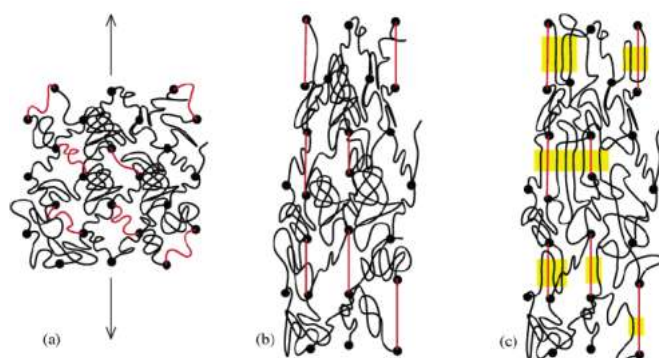
densité de réticulation du caoutchouc est trop importante, la croissance des cristallites est limitée par les nœuds de réticulation qui constituent des points de blocage. Au contraire, si la densité de réticulation du matériau est faible, le nombre de chaînes élastiquement actives l'est également et leur longueur de contour est plus grande, limitant par conséquent la nucléation des cristallites.

En outre, la **figure 18** met en évidence un résultat assez singulier : la déformation de début de cristallisation semble invariante selon les différentes densités.



**Figure 17.** Cristallinité lors d'une traction à vitesse relativement lente ( $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) pour différentes densités de réticulation selon Chenal et al. <sup>81</sup> (gauche) et Tosaka et al. <sup>82</sup> (droite). Pour les valeurs de densité, se référer à la figure 17.

Ce résultat semble alors en contradiction avec la théorie de Flory <sup>66</sup> selon laquelle la cristallisation sous tension est principalement pilotée par la capacité des chaînes à s'orienter ; elle serait donc favorisée par les fortes densités de réticulation. Elle repose néanmoins sur l'hypothèse forte d'un matériau homogène dans lequel toutes les chaînes élastiquement actives dans le matériau sont de même taille initiale et se déforment de façon identique. Or le procédé de réticulation peut générer une forte hétérogénéité du réseau de réticulation. Toki montre en effet qu'environ 75% des chaînes restent dans l'état amorphe (fraction isotrope) lors de la déformation du caoutchouc naturel et que seulement 5% d'entre elles s'orientent sans cristalliser (fraction anisotrope) <sup>86, 87</sup>. La cristallisation sous tension serait donc initiée dans des zones de forte anisotropie, où les chaînes sont les plus courtes. Ces interprétations conduisent au modèle de cristallisation hétérogène proposé par le même auteur <sup>64, 88, 91</sup> (**figure 19**).



**Figure 18.** Représentation schématique de la cristallisation sous tension selon Toki et Tosaka <sup>64, 88, 91</sup>.

Tosaka propose quant à lui d'affiner le modèle de Flory grâce à une approche thermodynamique basée sur un modèle double phase <sup>89</sup>. Selon ce modèle, le caoutchouc réticulé au soufre est composé d'une phase élastique très dense responsable de la cristallisation et d'une phase peu dense agissant comme un fluide amorphe non cristallisable. Son modèle suggère ainsi que les différences de densités moyennes entre les matériaux à différents taux de réticulation concernent seulement les domaines non cristallisables. De plus, la densité des chaînes contenues dans la phase élastique est beaucoup plus élevée que la densité moyenne des matériaux étudiés et s'avère constante dans les différents matériaux qu'il a étudiés : cela permet d'expliquer des taux de déformation au début de cristallisation identiques.

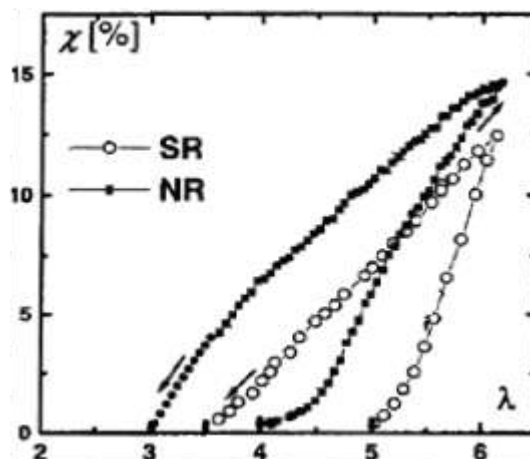
#### 2.4.3. Comparaison avec le caoutchouc synthétique

Contrairement au NR non réticulé, le caoutchouc synthétique n'est pas doté d'un réseau propre permettant d'assurer une résistance mécanique en réponse à l'élongation des chaînes. Il ne cristallise donc sous tension qu'à l'état réticulé <sup>90</sup>. Les études comparant IR et NR traitent donc généralement de matériaux réticulés.

Les premières expériences sous synchrotron révèlent que la capacité d'orientation des chaînes de polyisoprène synthétique est proche de celle du caoutchouc naturel. Environ 75% de chaînes restent isotropes <sup>87, 88</sup>. De plus, l'orientation et la taille des cristallites d'échantillons de caoutchouc naturel et synthétique de même densité de réticulation sont similaires <sup>57</sup>. Ces observations suggèrent donc que les mêmes mécanismes sont mis en jeu.

L'évolution de l'index de cristallinité pendant le cycle de traction-rétraction montre cependant une différence notable entre NR et IR. La cristallisation du caoutchouc synthétique est retardée d'un taux d'élongation de 0.5 (**figure 20**). À déformation égale, la cristallinité du caoutchouc synthétique est donc plus faible que celle du NR. De plus, la fusion lors de la rétraction intervient plus tôt dans le cas du caoutchouc synthétique. Ce résultat est cohérent avec les essais de fusion à l'état déformé montrant, pour une déformation donnée, que la température de fusion est plus basse dans le cas du caoutchouc synthétique (**figure 14**).

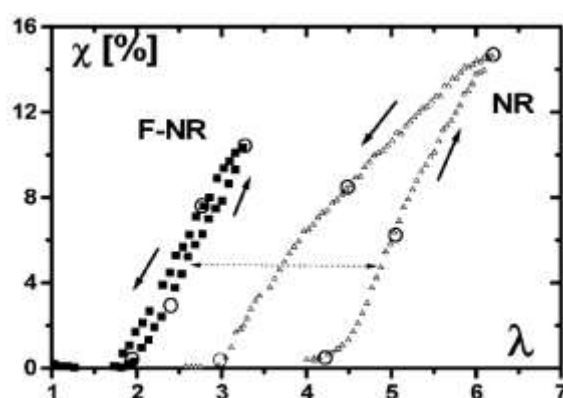
La cause de cette plus faible aptitude du caoutchouc synthétique à cristalliser sous tension est généralement attribuée à des défauts de microstructure, en particulier la moins bonne stéréorégularité des chaînes de polyisoprène synthétique<sup>57, 91</sup>.



**Figure 19.** Comparaison entre l'index de cristallinité d'un caoutchouc naturel (NR) et synthétique (SR) lors d'une déformation cyclique à température ambiante.<sup>57</sup> Les matériaux sont réticulés au soufre et ont la même densité de réticulation.

#### 2.4.4. Effet des charges

Comme relevé plus haut, les charges permettent d'augmenter de façon spectaculaire le module élastique mais également la contrainte à une déformation donnée. Cela s'explique par un effet d'amplification de la déformation des chaînes de la matrice en présence de charges. Cet effet a une conséquence immédiate sur la capacité du caoutchouc à cristalliser : la cristallisation dans un matériau chargé sera toujours initiée à une déformation plus faible que celle nécessaire pour la matrice sans charge<sup>48, 92-94</sup>. Cet effet est illustré en **figure 21**. Par ce même effet d'amplification, Trabelsi observe également que la déformation de fusion est plus faible dans le cas d'un caoutchouc chargé mais aussi que l'hystérèse cristalline est réduite<sup>94</sup>.



**Figure 20.** Index de cristallinité lors d'un cycle de traction-rétraction d'un caoutchouc non chargé (NR) et d'un caoutchouc chargé à 50 pce de noir de carbone lors d'un cycle de déformation. Cas d'un système chargé F-NR et non chargé NR.

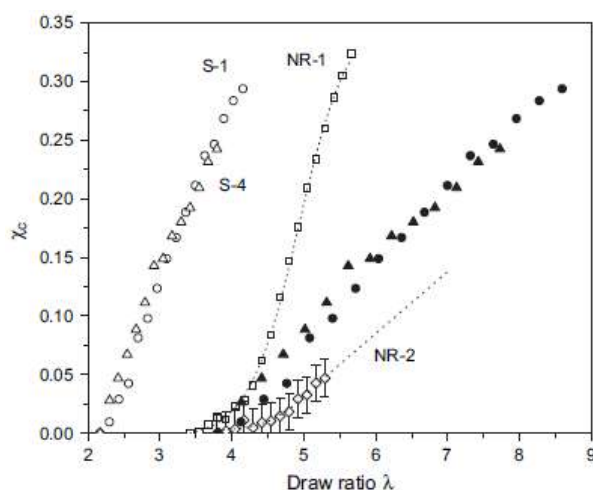
La déformation locale des chaînes dans un matériau chargé  $\lambda_{local}$  peut être estimée en fonction de la déformation macroscopique (déformation de l'échantillon), via un facteur d'amplification  $A$  :

$$A = \frac{\lambda_{local} - 1}{\lambda - 1} \quad (8)$$

Différents modèles permettent de décrire ce facteur d'amplification en fonction de la fraction volumique de charges introduite ( $\varphi$ ). L'un des facteurs les plus courants est le facteur hydrodynamique basé sur la théorie de Guth et Gold définie plus tôt. Cependant, une approche alternative à cette théorie est souvent utilisée :

$$A = \frac{1}{1 - \varphi^a} \quad (9)$$

$a$  est un exposant qui dépend de la structure de l'arrangement périodique des particules dans la matrice polymère.  $a = 1$  suppose un arrangement sur une dimension des charges et de la matrice. Cette relation semble décrire correctement la déformation locale des chaînes mesurée lors d'essais de RMN<sup>95</sup>.  $a = 1/3$  suppose un arrangement 3D des charges<sup>32</sup>. La formule porte alors généralement le nom de formule de Nielsen<sup>96</sup>). L'utilisation de cette dernière a permis à Chenal de proposer une correction des courbes de cristallinité comme illustré sur la **figure 22**<sup>97</sup>.

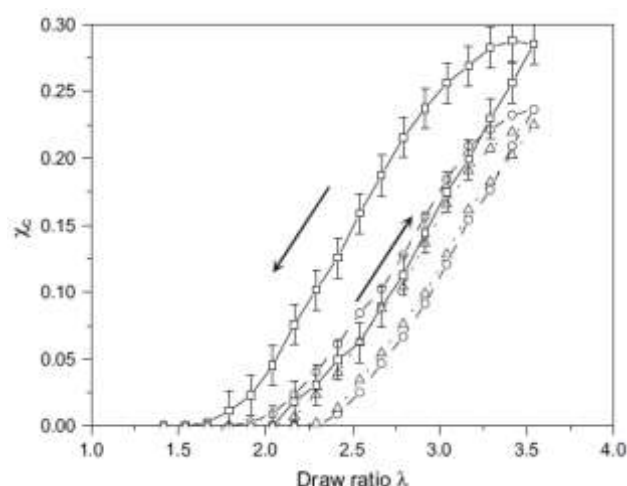


**Figure 21.** Index de cristallinité lors d'un cycle de traction/rétraction d'un caoutchouc non chargé (NR) et de caoutchoucs de différentes densités chargés à 45 pce de noir de carbone lors d'un cycle de déformation <sup>97</sup>. Les densités mesurées par gonflement sont de  $1.71$  et  $0.25 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  respectivement pour les échantillons non chargés NR-1, NR-2 et  $2.41$  et  $0.65 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  pour les échantillons chargés S-1 et S-2.

Avec cette correction, la déformation de début de cristallisation est approximativement la même entre le matériau chargé et non chargé alors que les pentes de cristallinité diffèrent en fonction de la densité du matériau. Ainsi, une fois l'amplification de déformation prise en compte (en utilisant le facteur correctif approprié), il apparaît que l'effet de la charge est très similaire à celui de la densité de réticulation <sup>97</sup>.

L'étude de l'accumulation de cycles de déformation montre que l'effet Mullins a un impact non négligeable sur le phénomène de cristallisation sous tension <sup>97</sup>. Dans l'étude en question, l'adoucissement des contraintes, typique de l'effet Mullins, s'accompagne d'une diminution de la cristallinité (**figure 23**). Ces effets ne sont pas observés par d'autres auteurs <sup>94</sup>, probablement en raison de conditions expérimentales différentes. En effet, en fonction des études, les essais sont réalisés à vitesses de sollicitation différentes :  $0,25/\text{min}$  <sup>97</sup> et  $0,033/\text{min}$  <sup>94</sup>; or la rupture de l'interface charge-caoutchouc ou bien la réorganisation des charges au sein du matériau (mécanismes généralement évoqués pour expliquer l'effet Mullins) seraient très dépendants de la vitesse de sollicitation.

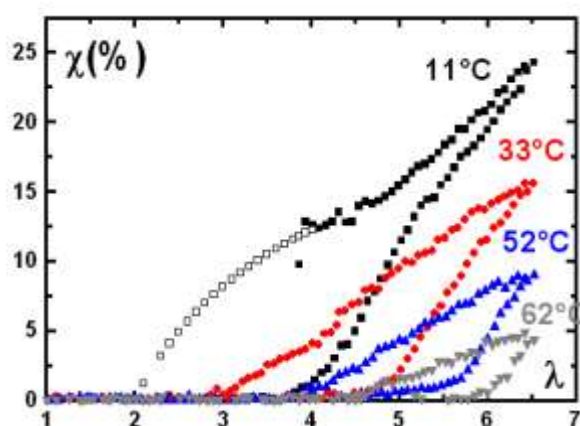
Enfin, les observations RX in situ des élastomères chargés montrent une diminution de la taille de cristallites <sup>93, 94, 97</sup>. De plus, les cristallites sont moins bien orientées dans un élastomère chargé car les charges peuvent d'une part réduire la mobilité des chaînes cristallisables, mais aussi induire localement des perturbations dans le champ de déformation <sup>93, 94</sup>.



**Figure 22.** Effet d'une accommodation de la contrainte (démullinisation) sur la cristallisation sous tension d'un caoutchouc naturel chargé à 45 pce de noir de carbone et de densité moyenne égale à  $2.41 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  <sup>97</sup>.

#### 2.4.5. Effet de la température

Un certain nombre d'auteurs se sont aussi intéressés à l'effet d'une augmentation de la température sur le phénomène de cristallisation sous tension pour des caoutchoucs naturels non chargés <sup>74, 92, 98</sup>. Comme le montre la **figure 24**, lors d'un cycle de traction/rétraction, la cristallisation apparaît à une déformation d'autant plus forte que la température est élevée. L'hystérèse cristalline est également réduite sous l'effet de la température <sup>74</sup>. Pour des températures d'essai proches de 80°C, la cristallisation est quasi inexistante <sup>99</sup>. Remarquons qu'aucune de ces études n'a analysé l'impact de la température sur la morphologie des cristallites.



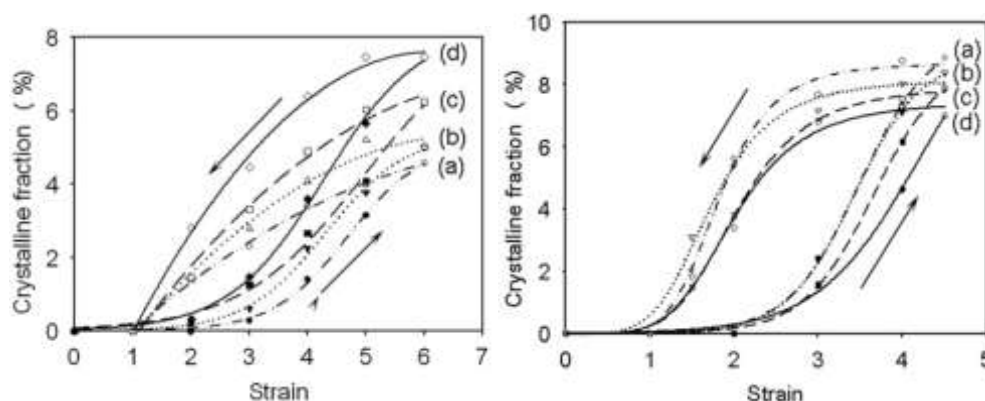
**Figure 23.** Evolution de l'index de cristallinité en fonction du cycle de déformation pour différentes températures d'essai. L'échantillon est un caoutchouc naturel réticulé au soufre <sup>99</sup>.

#### 2.4.6. Effet de la vitesse de sollicitation

L'ensemble des études précédentes a caractérisé la cristallisation sous tension par des essais réalisés sur des temps relativement longs. Dans ces conditions, on peut considérer que le temps de cristallisation est instantané, en comparaison avec le temps de l'expérience. Seulement quelques années après la découverte de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel, des premiers travaux ont cependant permis de mettre en évidence le caractère dynamique de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel <sup>100, 101</sup>. Dans les années 60, grâce à des méthodes d'analyse RX in-situ <sup>102</sup> ou bien par des mesures d'échauffement par infra-rouge <sup>103</sup>, le temps nécessaire à la cristallisation sous tension a été estimé à quelques dizaines de millisecondes lorsque l'échantillon est étiré instantanément à  $\lambda = 5$ .

La dynamique de la cristallisation sous tension a aussi été étudiée lors de cycles de déformation à température ambiante à différentes vitesses <sup>44, 74, 99</sup>. La déformation de début de cristallisation semble retardée lorsque la vitesse augmente (cet effet a été observé en faisant varier la vitesse d'essai de 4 décades). D'autres phénomènes témoignent du retard de cristallisation lorsque la vitesse d'essai est trop importante : une diminution voire une disparition sur la courbe contrainte-déformation de la relaxation de contrainte typique du phénomène de cristallisation sous tension.

On notera que dans le cas de systèmes non réticulés ou sous réticulés (**figure 25**), une accélération de la vitesse de sollicitation a pour effet, au contraire, de favoriser la cristallisation. Cela provient du blocage des enchevêtrements libres créant ainsi des points d'ancrage supplémentaires pour la nucléation des cristallites.



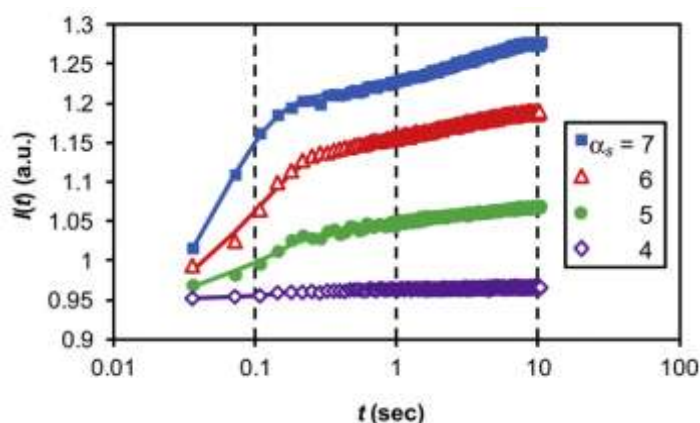
**Figure 24.** Effet de la vitesse de l'essai sur le cycle de cristallinité dans des échantillons de caoutchouc naturel non réticulé (gauche) et réticulé (droite). Les vitesses sont croissantes de a (5mm/min) à d (40mm/min) <sup>104</sup>.

Les essais RX in situ cités jusqu'à présent font intervenir des vitesses de sollicitations relativement limitées, en raison des difficultés techniques rencontrées pour acquérir rapidement les clichés de diffraction. Cependant, plusieurs équipes <sup>79, 105-107</sup> ont récemment développé des machines de traction hautes vitesses spécifiquement dédiées à l'étude dynamique RX in situ de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel. Ce regain d'intérêt pour le sujet est en partie dû à l'augmentation de la puissance des sources synchrotron et de la vitesse d'acquisition



des détecteurs, mais aussi à l'accélération du transfert des clichés de diffraction. Actuellement, deux essais standards sont utilisés pour caractériser la cinétique de cristallisation sous tension : l'essai de traction haute vitesse et l'essai cyclique à hautes fréquences.

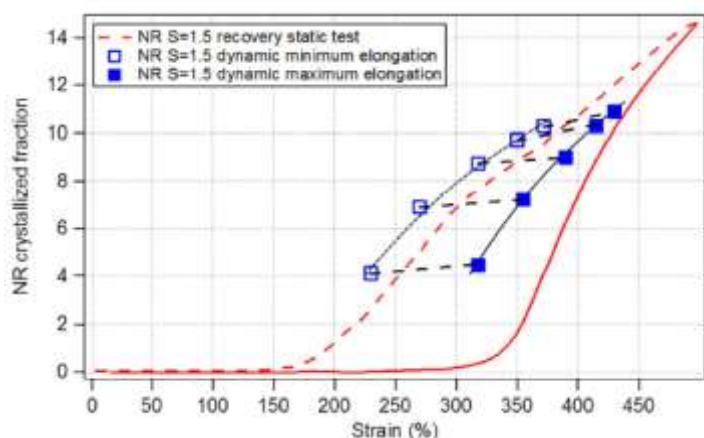
Un premier type d'essai consiste à pré-étirer un échantillon de caoutchouc à une déformation donnée. La vitesse de traction est la plus rapide possible afin de retarder au maximum la cristallisation pendant la pré-déformation. Le retard de cristallisation est observé lors de la phase de maintien. Tosaka est le premier à avoir expérimenté cet essai sous rayonnement synchrotron <sup>108, 109</sup>. Une optimisation du dispositif expérimental (augmentation de la vitesse de traction à  $40.s^{-1}$  a permis d'atteindre des temps de quelques dizaines de millisecondes <sup>106</sup>. Tosaka en déduit deux temps caractéristiques de cristallisation, indépendamment de la valeur de pré-déformation : un temps court de quelques dizaines de millisecondes et un temps de quelques secondes. Ces essais présentent néanmoins un inconvénient majeur : un temps minimum est requis pour déformer l'échantillon, temps pendant lequel la cristallisation peut s'initier.



**Figure 25.** Effet de la pré-déformation sur l'évolution de la cristallisation sous tension lors d'essais de traction haute vitesse <sup>106</sup>.

Pour pallier cet inconvénient, l'approche « cyclique » est utilisée : cet essai consiste en une pré-déformation suivie d'une déformation cyclique réalisée à des fréquences variables. Afin de choisir précisément la déformation pour laquelle les propriétés cristallines seront évaluées, un système stroboscopique doit être mis en place. Même s'il ne s'agit pas d'un essai de fatigue, l'accumulation des cycles est cependant nécessaire pour obtenir un temps d'exposition final suffisamment important. En effet, plus la fréquence d'étude est élevée, plus le temps d'exposition correspondant au passage du faisceau devant l'ouverture du stroboscope est court, et plus grand est le nombre de cycles requis pour obtenir un cliché de diffraction exploitable. Avec cette approche, Kawai <sup>110</sup> a étudié la SIC à des fréquences variant de 0,1 Hz à 10 Hz et pour une amplitude de cycle  $\Delta\lambda = 1$ . Plus récemment, Albouy <sup>79</sup> a publié des résultats dont les travaux préliminaires sont présentés dans la thèse de Trabelsi <sup>44</sup>. Des résultats complémentaires apparaissent dans la thèse de Vieyres <sup>111</sup>. Les fréquences d'étude vont de 0,05 Hz à 30 Hz et la mesure de l'index de cristallinité se fait aux

déformations maximales et minimales atteintes pendant le cycle dynamique. La **figure 27** montre un des résultats marquants de ce travail.



**Figure 26.** Index de cristallinité mesuré au minimum et au maximum du cycle dynamique (bleu). Le cycle de traction/rétraction à vitesse lente est également présenté (rouge). Extrait de la thèse d'Arnaud Vieyres <sup>111</sup>.

Il est à noter que ces expériences ne permettent pas de contrôler la température des échantillons, dont le refroidissement est assuré par air pulsé. De plus, elles n'ont pas évalué les effets des paramètres matériaux. Enfin, les auteurs n'ont pas (au moment où j'écris) proposé de modélisation phénoménologique ou physique de leur résultats. Nous reviendrons sur ces travaux quand il s'agira de commenter nos propres expériences.

### 3. Conclusion

Notre étude bibliographique nous a permis d'appréhender les spécificités du caoutchouc naturel (NR). Ce matériau a la capacité de cristalliser sous déformation à des niveaux élevés, ce qui a des répercussions sur ses propriétés mécaniques. A ce jour, peu d'études concernent la cinétique du phénomène. La méthode stroboscopique initialement proposée par Kawai nous paraît adaptée aux contraintes imposées par les mesures sous rayonnement X synchrotron pour caractériser la cristallisation à des fréquences aussi élevées (supérieures à 1 Hz) que celles qui intéressent les applications pneumatiques. Pour ce faire, nous nous inspirerons de ces travaux ainsi que de ceux de Trabelsi pour développer une machine ad hoc permettant de réaliser ce type d'expérience.

Nous avons identifié différents paramètres environnementaux et matériaux qui influencent cette cristallisation : la vitesse de déformation, la température, la densité de réticulation, la quantité de charges. La littérature est quasi vierge quant au rôle de ces paramètres lors de sollicitations à des vitesses élevées. Nos essais s'intéresseront donc à caractériser des matériaux réticulés différemment, chargés ou non ; il paraît également intéressant d'étudier un polyisoprène synthétique.

De plus, nous porterons une attention particulière, dans l'analyse de nos résultats, à en extraire le maximum d'information sur la morphologie des cristallites. En effet, ces informations, parfois ou en partie, négligées dans les articles que nous avons cités, nous paraissent essentielles pour parvenir à comprendre les mécanismes de cristallisation. Pour atteindre cet objectif, la littérature propose un certain nombre de modèles de la cristallisation sous déformation essentiellement basés sur des approches thermodynamiques ; ceux-ci nous fourniront une première grille d'analyse de nos résultats.

## 4. References

1. E. Ehabe, G. Nkeng and F. Bonfils, *Recent Res. Dev. Bioener* **4**, 81-107 (2006).
2. IRSG, Rubber industry report (2012).
3. L. R. G. Treloar, *The physics of rubber elasticity*. (Oxford, UK, 1975).
4. Y. Tanaka, *Rubber Chem. Technol.* **74** (3), 355-375 (2001).
5. R. F. A. Altman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas-J. Roy. Neth. Chem. Soc.* **65** (12), 919 (1946).
6. S. Kawahara, T. Kakubo, J. T. Sakdapipanich, Y. Isono and Y. Tanaka, *Polymer* **41** (20), 7483-7488 (2000).
7. Y. Tanaka and H. Hirasawa, *Chem. Phys. Lipids* **51** (3-4), 183-189 (1989).
8. Y. Tanaka and M. Takagi, *Biochem. J.* **183** (1), 163-165 (1979).
9. S. Amnuaypornsrri, J. Sakdapipanich, S. Toki, B. S. Hsiao, N. Ichikawa and Y. Tanaka, *Rubber Chem. Technol.* **81** (5), 753-766 (2008).
10. J. T. Sakdapipanich, T. Kowitteerawut and K. Suchiva, *Rubber Chem. Technol.* **72** (4), 712-720 (1999).
11. T. Karino, Y. Ikeda, Y. Yasuda, S. Kohjiya and M. Shibayama, *Biomacromolecules* **8** (2), 693-699 (2007).
12. J. Tangpakdee and Y. Tanaka, *Rubber Chem. Technol.* **70** (5), 707-713 (1997).
13. K. Hummel and F. J. S. Rodriguez, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **54** (3), 122-126 (2001).
14. M. H. S. Gradwell and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **61** (9), 1515-1523 (1996).
15. S. Horiuchi and H. Dohi, *Langmuir* **22** (10), 4607-4613 (2006).
16. S. Thomas and R. Stephen, *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*. (John Wiley & Sons, 2010).
17. J. Ramier, L. Chazeau, C. Gauthier, L. Guy and M.-N. Bouchereau, *Rubber Chem. Technol.* **80** (1), 183-193 (2007).
18. Q. Qin and G. B. McKenna, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **44** (24), 3475-3486 (2006).
19. T. Suzuki, N. Osaka, H. Endo, M. Shibayama, Y. Ikeda, H. Asai, N. Higashitani, Y. Kokubo and S. Kohjiya, *Macromolecules* **43** (3), 1556-1563 (2010).
20. A. Vieyres, R. Pérez-Aparicio, P.-A. Albouy, O. Sanseau, K. Saalwächter, D. R. Long and P. Sotta, *Macromolecules* **46** (3), 889-899 (2013).
21. J. L. Valentin, P. Posadas, A. Fernandez-Torres, M. A. Malmierca, L. Gonzalez, W. Chasse and K. Saalwachter, *Macromolecules* **43** (9), 4210-4222 (2010).
22. T. A. Vilgis, *Macromolecules* **25** (1), 399-403 (1992).
23. T. A. Vilgis and G. Heinrich, *Physical Review E* **49** (3), 2167 (1994).
24. M. Geysler and W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **60** (3), 431-437 (1996).
25. H. Dohi and S. Horiuchi, *Polymer* **48** (9), 2526-2530 (2007).
26. Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo and S. Kohjiya, *Macromolecules* **42** (7), 2741-2748 (2009).

27. J. T. Che, S. Toki, J. L. Valentin, J. Brasero, A. Nimpaiboon, L. X. Rong and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **45** (16), 6491-6503 (2012).
28. E. M. Arruda and M. C. Boyce, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **41** (2), 389-412 (1993).
29. H. M. James and E. Guth, *J. Chem. Phys.* **11** (10), 455-481 (1943).
30. M. Rubinstein and S. Panyukov, *Macromolecules* **35** (17), 6670-6686 (2002).
31. P.-G. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*. (Cornell university press, 1979).
32. F. Bueche, *J. Appl. Polym. Sci.* **5** (15), 271-281 (1961).
33. S. Kohjiya, A. Kato and Y. Ikeda, *Prog. Polym. Sci.* **33** (10), 979-997 (2008).
34. T. Prasse, Thesis, Technical University Hambourg-Harburg, Deutschland, 2001.
35. H. M. Smallwood, *J. Appl. Phys.* **15** (11), 758-766 (2004).
36. E. Guth and O. Gold, *Physical Review* **53** (322) (1938).
37. A. I. medalia, *Rubber Chem. Technol.* **46**, 877-896 (1973).
38. L. Bokobza and M. Kolodziej, *Polymer International* **55** (9), 1090-1098 (2006).
39. L. Mullins and N. R. Tobin, *J. Appl. Polym. Sci.* **9** (9), 2993 (1965).
40. J. Diani, B. Fayolle and P. Gilormini, *Eur. Polym. J.* **45** (3), 601-612 (2009).
41. C. W. Bunn, *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.* **180** (A980), 0040-0066 (1942).
42. S. Nyburg, *Acta Crystallographica* **7** (5), 385-392 (1954).
43. E. Benedetti, P. Corradini and C. Pedone, *Eur. Polym. J.* **11** (8), 585-587 (1975).
44. S. Trabelsi, Thesis, Orsay, France, (2002).
45. P. J. Phillips and N. Vatansever, *Macromolecules* **20** (9), 2138-2146 (1987).
46. G. J. Rensch, P. J. Phillips, N. Vatansever and V. A. Gonzalez, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **24** (9), 1943-1959 (1986).
47. B. C. Edwards, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **13** (7), 1387-1405 (1975).
48. J. M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal and C. Gauthier, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **45** (8), 955-962 (2007).
49. H. G. Kim and Mandelkern, L., *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **10** (6), 1125-1133 (1972).
50. L. A. Wood and N. Bekkedahl, *J. Appl. Phys.* **17** (5), 362-375 (2004).
51. J. D. Hoffman, Davis, G. T., & Lauritzen Jr, J. I., *Treatise on Solid State Chemistry*. (New York, 1976).
52. S. Kawahara, *Journal of the Society of Rubber Industry, Japan* **72** (5), 294-300 (1999).
53. A. N. Gent, *Journal of Polymer Science* **18** (89), 321-334 (1955).
54. E. H. Andrews, P. J. Owen and A. Singh, *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.* **324** (1556), 79 (1971).
55. A. N. Gent, S. Kawahara and J. Zhao, *Rubber Chem. Technol.* **71** (4), 668-678 (1998).
56. E. N. Dalal, K. D. Taylor and P. J. Phillips, *Polymer* **24** (12), 1623-1630 (1983).
57. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Rubber Chem. Technol.* **77** (2), 303-316 (2004).
58. A. N. Gent, *Transactions of the Faraday Society* **50** (5), 521-533 (1954).
59. E. H. Andrews, *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.* **277** (1370), 562 (1964).
60. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (20), 7624-7639 (2003).
61. Y. Shimomura, J. L. White and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.* **27** (9), 3553-3567 (1982).
62. R. H. Somani, L. Yang, L. Zhu and B. S. Hsiao, *Polymer* **46** (20), 8587-8623 (2005).
63. A. J. McHugh, *Polym. Eng. Sci.* **22** (1), 15-26 (1982).
64. S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, S. Murakami, M. Tosaka, S. Poompradub, S. Kohjiya and Y. Ikeda, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **42** (6), 956-964 (2004).
65. M. Yamamoto and J. L. White, *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **9** (8), 1399 (1971).

66. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **15** (6), 397-408 (1947).
67. W. R. Krigbaum and R. J. Roe, *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **2** (10P), 4391-4414 (1964).
68. J. R. Katz, *Naturwissenschaften* **13**, 410-416 (1925).
69. D. Luch and G. S. Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B 7** (1), 121-155 (1973).
70. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, *Polymer* **54** (11), 2727-2736 (2013).
71. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, *Polymer* **54** (11), 2717-2726 (2013).
72. J. B. Le Cam, E. Toussaint and O. Dubois, *Strain* **48** (2), 153-156 (2012).
73. I. S. Choi and C. M. Roland, *Rubber Chem. Technol.* **70** (2), 202-210 (1997).
74. Y. Miyamoto, H. Yamao and K. Sekimoto, *Macromolecules* **36** (17), 6462-6471 (2003).
75. M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki and B. S. Hsiao, *Polym. J.* **42** (6), 474-481 (2010).
76. D. Goritz and R. Grassler, *Rubber Chem. Technol.* **60** (2), 217-226 (1987).
77. B. Huneau, *Rubber Chem. Technol.* **84** (3), 425-452 (2011).
78. M. Tosaka, *Polym. J.* **39** (12), 1207-1220 (2007).
79. P. A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau and P. Sotta, *Polymer* **53** (15), 3313-3324 (2012).
80. S. Beurrot-Borgarino, B. Huneau, E. Verron and P. Rublon, *Int. J. Fatigue* **47**, 1-7 (2013).
81. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
82. M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **37** (9), 3299-3309 (2004).
83. S. Beurrot-Borgarino, Thesis, Ecole Centrale de Nantes-ECN, France, 2012.
84. Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka and S. Kohjiya, *Macromolecules* **41** (15), 5876-5884 (2008).
85. Y. Ikeda, Y. Yasuda, S. Makino, S. Yamamoto, M. Tosaka, K. Senoo and S. Kohjiya, *Polymer* **48** (5), 1171-1175 (2007).
86. S. Toki, I. Sics, S. F. Ran, L. Z. Liu and B. S. Hsiao, *Polymer* **44** (19), 6003-6011 (2003).
87. S. Toki and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **36** (16), 5915-5917 (2003).
88. S. Toki, I. Sics, S. F. Ran, L. Z. Liu, B. S. Hsiao, S. Murakami, M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Poompradub, Y. Ikeda and A. H. Tsou, *Rubber Chem. Technol.* **77** (2), 317-335 (2004).
89. M. Tosaka, *Macromolecules* **42** (16), 6166-6174 (2009).
90. S. Toki, B. S. Hsiao, S. Amnuaypornsi and J. Sakdapipanich, *Polymer* **50** (9), 2142-2148 (2009).
91. M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Murakami, S. Poompradub, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Rubber Chem. Technol.* **77** (4), 711-723 (2004).
92. J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein and P. A. Albouy, *Macromolecules* **39** (24), 8356-8368 (2006).
93. S. Poompradub, M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *J. Appl. Phys.* **97** (10) (2005).
94. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (24), 9093-9099 (2003).
95. R. Pérez-Aparicio, M. Schiewek, J. L. Valentin, H. Schneider, D. R. Long, M. Saphiannikova, P. Sotta, K. Saalwächter and M. Ott, *Macromolecules* **46** (14), 5549-5560 (2013).
96. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.* **10** (1), 97-& (1966).
97. J. M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy and Y. Bomal, *Polymer* **48** (23), 6893-6901 (2007).
98. P. A. Albouy, J. Marchal and J. Rault, *Eur. Phys. J. E* **17** (3), 247-259 (2005).
99. J. Marchal, Thesis, Université Paris Sud-Paris XI, France, 2006.

100. J. D. Long, W. E. Singer and W. P. Davey, *Industrial and Engineering Chemistry* **26**, 543-547 (1934).
101. M. F. Acken, W. E. Singer and W. P. Davey, *Industrial and Engineering Chemistry* **24**, 54-57 (1932).
102. D. J. Dunning and P. J. Pennells, *Rubber Age* **99** (3), 92 (1967).
103. J. C. Mitchell and D. J. Meier, *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* **6** (10PA), 1689 (1968).
104. S. Amnuaypornsi, S. Toki, B. S. Hsiao and J. Sakdapipanich, *Polymer* **53** (15), 3325-3330 (2012).
105. B. J. Zhao, N. Tian, Y. P. Liu, T. Z. Yan, W. Q. Zhou, L. B. Li, Y. G. Zhou, G. S. Weng and G. S. Huang, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **50** (23), 1630-1637 (2012).
106. M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda and N. Ohta, *Polymer* **53** (3), 864-872 (2012).
107. K. Bruning, K. Schneider, S. V. Roth and G. Heinrich, *Macromolecules* **45** (19), 7914-7919 (2012).
108. M. Tosaka, K. Senoo, S. Kohjiya and Y. Ikeda, *J. Appl. Phys.* **101** (8) (2007).
109. M. Tosaka, D. Kawakami, K. Senoo, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **39** (15), 5100-5105 (2006).
110. H. Kawai, *Rheol. Acta* **14** (1), 27-47 (1975).
111. A. Vieyres, Thesis, Solvay, Lyon, France, 2013.



---

# 2.

## *Matériaux et diffraction des rayons X in situ*

---

Ce chapitre est scindé en deux parties distinctes. La première s'intéresse aux matériaux de l'étude élaborés au sein de la manufacture des pneumatiques Michelin. Leur choix, leur mise en œuvre ainsi que leur caractérisation physique et mécanique sont brièvement décrits. La technique de diffraction des rayons X lors d'essais in situ à vitesse relativement lente ( $\sim 10^{-3}/10^{-2}\text{s}^{-1}$ ) est présentée dans une seconde partie. Nous y exposons le protocole de correction des spectres de diffraction ainsi que les méthodes d'analyse des paramètres cristallins (index de cristallinité, taille et orientation des cristallites). La mise en place d'essais de diffraction RX in situ en conditions dynamiques sera détaillée dans un chapitre ultérieur. Notons également que les autres techniques expérimentales utilisées dans cette thèse – calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et thermoporosimétrie – seront présentées dans les articles concernés.



# Chapitre 2. Matériaux et diffraction des rayons X in situ

## Sommaire

1. Matériaux .....	57
1.2. Choix des matériaux .....	57
1.3. Mélangeage et mise en œuvre .....	58
1.4. Détermination des temps de cuisson .....	59
1.5. Densité de réticulation estimée par gonflement .....	60
1.6. Module élastique estimé par la mécanique .....	62
2. Diffraction RX in situ .....	64
2.1. Accommodation des échantillons .....	64
2.2. Dispositif de traction et déroulement des essais .....	65
2.3. Parcours des rayons X.....	67
2.4. Présentation des clichés de diffraction .....	68
2.5. Correction des spectres de diffraction .....	69
2.6. Calcul des paramètres cristallins .....	73
3. Conclusion .....	79
4. Références .....	79

## 1. Matériaux

### 1.2. Choix des matériaux

Les matériaux de cette thèse sont tous des caoutchoucs réticulés au soufre. La composition des éléments de réticulation est exprimée en 'pce'. 1 pce signifie qu'un gramme de masse d'élément est introduit pour 100 g de gomme. L'anti-oxydant, l'oxyde de zinc et l'acide stéarique sont incorporés en quantités similaires pour tous les matériaux (cf. **table 1**). La conservation d'un rapport constant Soufre/CBS permet d'assurer une longueur constante des ponts soufre, et de conserver une même homogénéité de réticulation dans les matériaux réticulés avec des taux de soufre différents. En effet, des études suggèrent que des clusters de ZnO peuvent se former au sein du matériau en quantité et en taille différentes lorsque le rapport S/CBS est modifié <sup>1, 2</sup>.

Afin d'élaborer des matériaux aux propriétés mécaniques et aux capacités de cristallisation sous tension variées, la structure physico-chimique du caoutchouc peut être modifiée non seulement en jouant sur la densité de nœuds chimiques mais aussi sur la stéréorégularité des chaînes polymères ou sur la présence d'une interface charge/matrice. Les compositions des différents matériaux choisis sont présentées ci-dessous:

- *Caoutchoucs naturels réticulés à différents taux de soufre*

Les propriétés mécaniques ainsi que la capacité de cristallisation sous tension de systèmes réticulés dépendent fortement de la quantité de soufre introduite dans la gomme <sup>3-5</sup>. Le matériau standard de la thèse est le NR<sub>1.2</sub>. Il s'agit d'un caoutchouc naturel réticulé avec 1.2 pce de soufre. Au total quatre matériaux de densité de réticulation différentes sont élaborés en introduisant des quantités de soufre variables (0.4, 0.8, 1.2 et 1.6 pce de soufre). La distribution de longueur de chaînes du caoutchouc réticulé n'est pas contrôlée mais sera caractérisée par la technique de thermoporosimétrie (chapitres 3 et 9).

- *Caoutchoucs naturels à différents taux de charge*

Le noir de carbone est connu pour décupler la résistance à l'usure des pneus. Il représente généralement 30% en volume de la composition de la gomme. Par ailleurs, le noir de carbone confère à la gomme une protection durable contre les UV, ralentissant ainsi la fissuration et le craquelage de la gomme. La charge est donc un élément indispensable des mélanges constituant le pneu. De plus, l'incorporation de charges permet de réduire significativement la déformation de début de cristallisation sous tension <sup>6-8</sup>. Les matériaux chargés de cette thèse sont nommés F<sub>20</sub>NR<sub>1.2</sub> et F<sub>50</sub>NR<sub>1.2</sub> (F pour 'filled'). Ils contiennent respectivement 20 pce (9% en volume) et 50 pce (20% en volume) de charges. Nous n'étudierons pas les effets de différents types de charge et choisirons un unique noir de carbone, le N234. La taille de ces particules de noir varie de 24 à 29 nm et leur surface spécifique est de 124 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

### - Caoutchouc synthétique

Dans l'industrie du pneu, 60% des caoutchoucs utilisés sont des caoutchoucs synthétiques fabriqués à partir d'hydrocarbures d'origine pétrolière. Le caoutchouc synthétique possède de bonnes propriétés viscoélastiques, ce qui en fait un matériau de grand intérêt pour la fabrication de pneus adhérents. Il apporte également d'autres propriétés spécifiques en particulier dans le domaine de l'usure et de la résistance au roulement. Le caoutchouc synthétique utilisé dans cette thèse est nommé IR pour 'Isoprene Rubber'. Il possède la même formulation chimique que le NR<sub>1.2</sub>, cependant la stéréorégularité des chaînes est différente. En effet, 98,6% des chaînes de polyisoprène synthétique sont de configuration cis contre 99,9% pour le caoutchouc naturel.

Matériau	NR <sub>0.4</sub>	NR <sub>0.8</sub>	NR <sub>1.2</sub>	IR <sub>1.2</sub>	NR <sub>1.6</sub>	F <sub>20</sub> NR <sub>1.2</sub>	F <sub>50</sub> NR <sub>1.2</sub>
Gomme, pce	100	100	100	100	100	100	100
CB* N234, pce	0	0	0	0	0	20	50
6PPD**, pce	3	3	3	3	3	3	3
SA***, pce	2	2	2	2	2	2	2
ZnO, pce	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CBS****, pce	0,63	1,27	1,9	1,9	2,53	1,9	1,9
Soufre	0,4	0,8	1,2	1,2	1,6	1,2	1,2
Soufre/CBS	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63

\* Noir de Carbone (Carbon Black)

\*\* Paraphénylènediamine

\*\*\* acide stéarique (Stearic Acid)

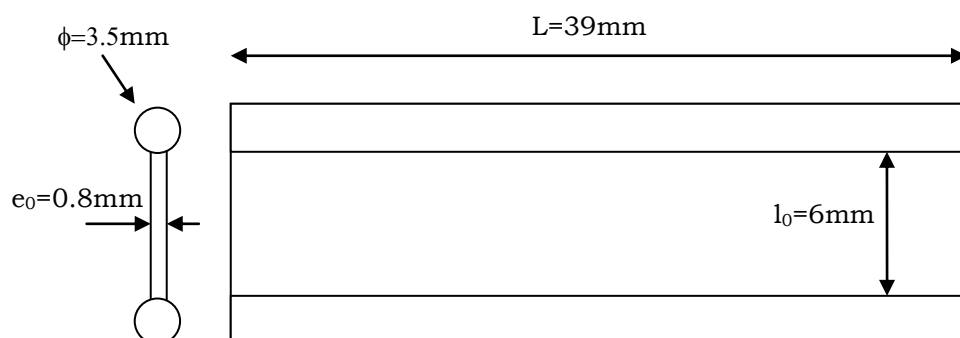
\*\*\*\* n-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide

**Table 1.** Composition chimique des différents matériaux.

### 1.3. Mélangeage et mise en œuvre

L'incorporation des éléments de réticulation et de la charge dans la gomme se fait par l'intermédiaire d'un mélangeur interne. Cette dernière est chauffée à 60°C, une température suffisamment élevée pour diminuer la viscosité de la gomme et donc améliorer le mélangeage des constituants et suffisamment faible pour éviter l'activation de la thermo-oxydation. La gomme est d'abord incorporée seule, puis mélangée à la charge. Les activateurs et antioxydants sont ajoutés lentement afin d'éviter leur fusion pouvant entraîner le patinage de la calandreuse. Les accélérateurs et l'agent de vulcanisation sont finalement introduits.

Plusieurs « passes » sont effectuées afin d'optimiser le mélangeage. Entre chaque passe, la gomme est pliée en enveloppe afin d'assurer au maximum l'isotropie des chaînes. Le nombre de passes est limité à dix pour éviter la dégradation du matériau. A la fin de cette étape, des plaques d'environ 1 mm d'épaisseur sont obtenues. Ces dernières sont découpées et insérées dans des moules permettant d'élaborer des éprouvettes de type mini-PS, dont la géométrie est présentée en **figure 1**. Les moules sont chauffés dans un four porté à la température de cuisson (170°C). Les temps de cuisson sont déterminés à partir de la procédure décrite dans le paragraphe suivant.

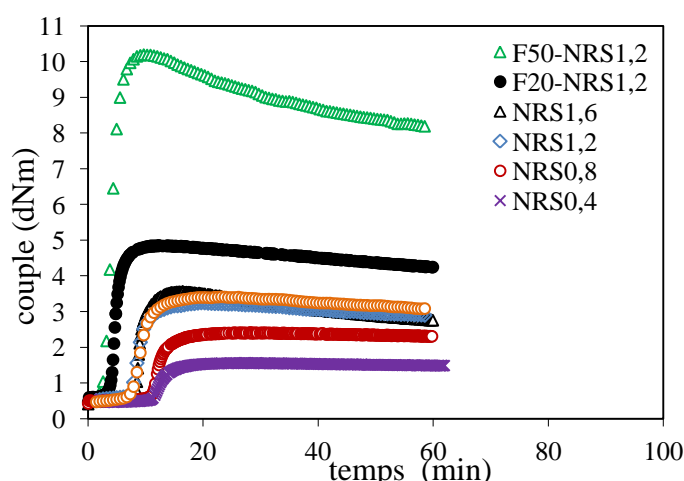


**Figure 1.** Dimension initiale des éprouvettes mini PS.

Les éprouvettes sont ensuite stockées à température ambiante et à l'abri de la lumière. Afin de renouveler ce stock et ainsi éviter tout problème de vieillissement, quatre campagnes d'élaboration de matériaux ont été réalisées lors de cette thèse, à des intervalles de temps réguliers. Ces éprouvettes sont ensuite coupées dans la longueur avec une largeur de 7 mm afin de récupérer des échantillons de section utile suffisamment faible ( $S = 5,6 \text{ mm}^2$ ) pour pouvoir réaliser les essais mécaniques.

#### 1.4. Détermination des temps de cuisson

Le temps de cuisson est le temps pour lequel le processus de réticulation conduit aux propriétés physiques et mécaniques optimales. Ce temps est déterminé par des essais de rhéométrie (rhéomètre Montsanto). 5 g de gomme mélangée aux éléments de réticulation sont moulés à température ambiante, puis introduit dans le rhéomètre dans lequel ils sont déformés en cisaillement. Le tout s'effectue dans une chambre thermostatée et portée à  $170^\circ\text{C}$ , la température de vulcanisation. L'augmentation du couple de cisaillement est donc le témoin de l'avancée du processus de réticulation au sein de l'échantillon. Les courbes donnant le couple de cisaillement en fonction du temps de chauffe sont présentées en **figure 2**. La cinétique de réticulation est d'autant plus rapide que les quantités de soufre et de charge introduites sont grandes. Le couple atteint un maximum puis se stabilise ou bien diminue si le temps de chauffe devient trop long. La diminution du couple est associée au phénomène de réversion que l'on observe surtout sur les systèmes chargés mais aussi sur les systèmes fortement réticulés (cf. échantillon  $F_{50}\text{NR}_{1,2}$  sur la **figure 2**). La réversion est due à une dégradation des ponts soufre formés pendant la réticulation, conduisant à une réorganisation du réseau chimique. Il apparaît donc essentiel de pouvoir déterminer le plus précisément possible le temps de cuisson. Par convention, ce temps est défini comme le temps nécessaire pour que le couple atteigne 98% de sa valeur maximale.



**Figure 2.** Couple de torsion en fonction du temps de cuisson lors des essais sur rhéomètre Monsanto.

### 1.5. Densité de réticulation estimée par gonflement

Le gonflement est une technique expérimentale permettant de mesurer la densité moyenne des chaînes actives d'un élastomère. Elle consiste à mesurer l'augmentation du volume d'élastomère suite à son immersion dans un solvant adapté (ici le toluène). Lorsque le solvant pénètre dans le polymère, les chaînes gonflent, réduisant ainsi leur entropie configurationnelle. D'autre part, l'entropie de mélange augmente. Lorsque le gonflement est stabilisé, l'état d'équilibre thermodynamique est atteint. L'énergie libre de Gibbs du mélange polymère/solvant s'annule alors, menant à l'équation de Flory - Rehner <sup>9</sup> :

$$-\left[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2\right] = \nu RT V_1 \left( v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right) \quad (1)$$

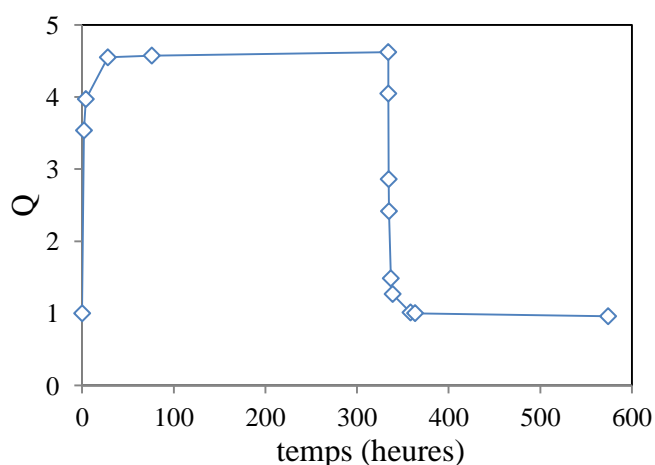
Cette équation est obtenue en supposant la déformation affine et les nœuds tétrafonctionnels.  $v_2$  est la fraction volumique de caoutchouc dans le mélange,  $\chi$  le paramètre d'interaction polymère/solvant (0.393),  $\nu$  la densité de chaînes élastiquement actives (en mol.cm<sup>-3</sup>),  $R$  la constante des gaz parfaits (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),  $T$  la température du mélange (298K dans le cas du gonflement dans le toluène),  $V_1$  le volume molaire du solvant (106.3 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>). Le taux de gonflement  $Q$  ( $1/v_2$ ) est utilisé pour caractériser la capacité du matériau à gonfler :

$$Q_v = \frac{1}{v_2} = \frac{V_{p,g}}{V_{p,s}} = \frac{\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{m_p}{\rho_p}} = \frac{\frac{m_p}{\bar{n}_p} + \frac{m_{tot} - m_p}{\rho_s}}{\frac{m_{p,s}}{\rho_p}} \quad (2)$$

$V_{p,s}$  et  $V_{p,g}$  sont respectivement les volumes de polymère sec et à l'équilibre de gonflement,  $m_p$  et  $m_s$  la masse respective de polymère et de solvant,  $\rho_p$  (0.92 g.cm<sup>-3</sup>) et

$\rho_s$  ( $0.87 \text{ g.cm}^{-3}$ ) leur densité respective,  $m_{\text{tot}}$  est la masse totale d'échantillon gonflé (solvant + polymère).

La **figure 3** illustre l'évolution du taux de gonflement pour le matériau standard NR<sub>1.2</sub>. Le matériau est gonflé dans le toluène à température ambiante jusqu'à atteindre l'équilibre de gonflement (quelques heures). L'échantillon gonflé est ensuite extrait du bain de solvant puis laissé à sécher à température ambiante (après 334 heures dans l'exemple). La masse sèche obtenue est légèrement plus faible (de 4%) que celle mesurée avant gonflement. Des résultats similaires sont obtenus pour les autres matériaux à différents taux de soufre. Cela peut s'expliquer par une dissolution dans le solvant de chaînes libres et (ou) de composés en excès de la vulcanisation (ZnO, SA).



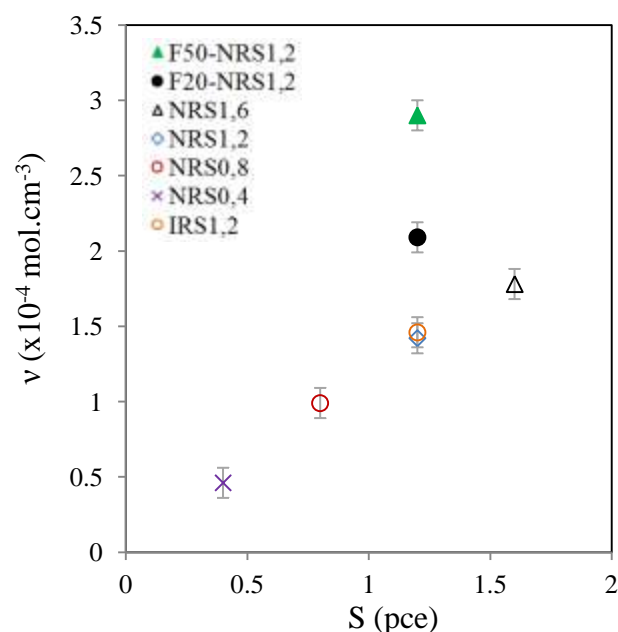
**Figure 3.** Taux de gonflement dans le cyclohexane en fonction du temps pour le NR<sub>1.2</sub>.

La procédure de gonflement est appliquée aux matériaux chargés. Dans le cas des matériaux non chargés, le taux de gonflement est limité par la présence de nœuds chimiques et physiques contraignant l'extension et la diffusion des chaînes. L'addition de charges est équivalente à l'introduction d'une phase qui ne peut gonfler. En supposant une interface parfaite entre les charges et la matrice de polymère, la relation entre le taux de gonflement du polymère  $Q_p$  et le taux de gonflement du composite  $Q_c$  est donnée par :

$$Q_p = \frac{Q_c - \varphi}{1 - \varphi} \quad (3)$$

$\varphi$  est la fraction volumique de noir de carbone ( $\varphi = 9\%$  pour 20 pce et  $20\%$  pour 50 pce). La densité de chaînes corrigée de la présence de charges est généralement appelée densité effective. Les valeurs de densité de chaîne obtenues pour l'ensemble des matériaux sont récapitulées en **figure 4** en fonction de la fraction de soufre introduite. La densité de chaînes actives est la même pour le matériau naturel et le matériau synthétique. Comme attendu, elle augmente de façon significative avec la quantité de soufre. Malgré la prise en compte de l'absence de gonflement des charges dans l'estimation du taux de gonflement, la densité de chaînes actives de la matrice

au sein des matériaux chargés reste supérieure à celle de la matrice non chargée. Ce résultat suggère que des nœuds de réticulation supplémentaires sont créés au niveau de l'interface charge/matrice.



**Figure 4.** Densité de chaînes actives des caoutchoucs déterminée par gonflement en fonction de la fraction massique de soufre (en pce). Pour les matériaux chargés, la densité a été corrigée du taux de charge.

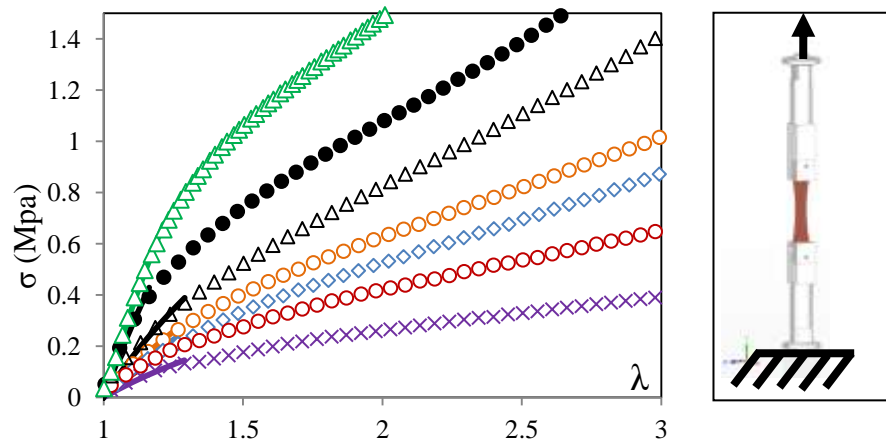
## 1.6. Module élastique estimé par la mécanique

La caractérisation mécanique est réalisée sur une machine EPLEXOR® 500 N (Gabo Qualimeter) sur laquelle nous avons adapté un système de mors adapté aux échantillons mini-PS. Des essais de traction ont été effectués à température ambiante ( $T = 21^{\circ}\text{C}$ ) et à vitesse de déformation relativement lente ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \leftrightarrow 1.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Les courbes contrainte-déformation  $\sigma$ - $\lambda$  sont présentées en **figure 5**. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, dans l'hypothèse d'un matériau incompressible et d'une déformation affine, le comportement hyperélastique du caoutchouc est caractérisé par la relation suivante :

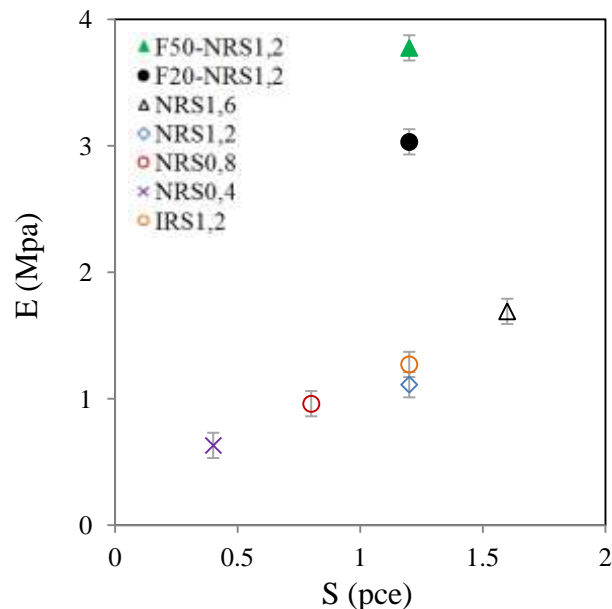
$$\sigma = G \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (4)$$

$\sigma$  est la contrainte nominale et  $G$  le module de cisaillement qui est relié au module élastique  $E$  par le coefficient de poisson  $\nu$  via la relation  $G = E/2(1+\nu)$ . Dans l'hypothèse d'incompressibilité, il vient  $\nu \sim 0,5$  conduisant à la relation  $E = 3G$ . Le module élastique est estimé par un ajustement des courbes expérimentales à partir de l'équation 4, en utilisant la méthode des moindres carrés appliquée dans le régime linéaire entre  $\lambda = 1$  et  $\lambda = 1.3$  (courbes continues) pour les matériaux non chargés,

entre  $\lambda = 1$  et  $\lambda = 1.15$  pour le  $F_{20}NR_{1,2}$  et entre  $\lambda = 1$  et  $\lambda = 1.2$  pour le  $F_{50}NR_{1,2}$ . Les valeurs des modules élastiques sont présentées **figure 6** en fonction du taux de soufre. Les modules des matériaux naturels et synthétiques sont très proches, le module augmente avec le taux de soufre ainsi qu'avec la quantité de charges.



**Figure 5.** A gauche, les courbes contrainte-déformation du  $NR_{0,4}$  (carrés), du  $NR_{0,8}$  (triangles), du  $NR_{1,2}$  (losanges), du  $NR_{1,6}$  (ronds), du  $F_{20}NR_{1,2}$  (ronds pleins), du  $F_{50}NR_{1,2}$  (triangles pleins) réalisées à une vitesse de  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et à température ambiante ( $21^\circ\text{C}$ ). A droite, le système de mors conçu sous SolidEdge.

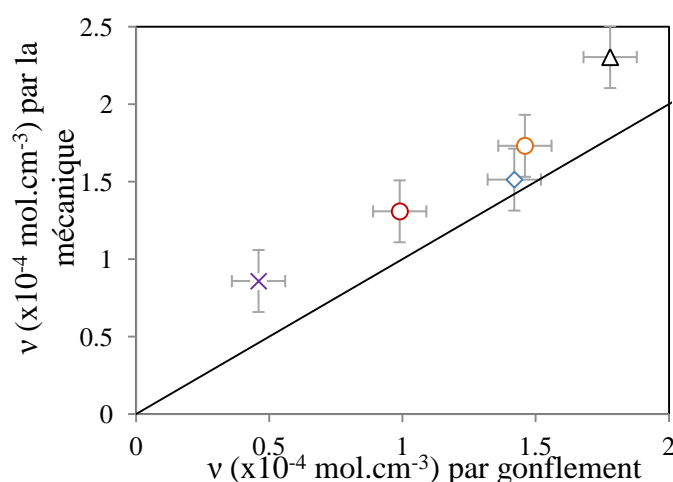


**Figure 6.** Modules élastiques des matériaux déterminés par mécanique en fonction de la fraction massique de soufre (en pce).



La théorie de l'élasticité caoutchoutique donne une relation entre le module élastique et la densité de chaînes actives pour les matériaux non chargés :  $E/3 = \nu RT$ .

Les densités de chaînes actives obtenues par la mécanique sont présentées en **figure 7** en fonction de la densité déduite des essais de gonflement. Les deux techniques fournissent des valeurs de densité relativement proches. Notons que de telles similitudes entre les densités de chaînes actives mesurées par gonflement ou bien par essais mécaniques ont été obtenues par Vieyres et al. <sup>10</sup> sur une série d'échantillons non chargés réticulés au soufre et dans des conditions expérimentales proches : gonflement également effectué dans le toluène, et essais mécaniques à une vitesse de  $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Nous remarquons que les valeurs obtenues par mécanique sont légèrement supérieures à celles obtenues par gonflement. Les temps des essais de traction (quelques minutes) étant plus courts que le temps d'équilibre de gonflement (quelques heures), les enchevêtrements contribuent vraisemblablement à l'augmentation de la valeur de la densité de chaînes mesurées mécaniquement. Cet écart peut aussi en partie être justifié par le fait que la déformation pour laquelle est mesurée la densité lors du gonflement est plus grande que la déformation lors d'essais mécaniques, impliquant donc un module plus faible (cf. **figure 5**), i.e. une densité plus faible. En effet, pour des taux de gonflement  $Q_v$  mesurés de l'ordre de 5, et en supposant une déformation isotrope des échantillons gonflés, l'élongation correspondante est  $\lambda = Q_v^{1/3} = 1,7$ .



**Figure 7.** Densité de chaînes actives estimée par essais mécaniques réalisés à une vitesse de déformation de  $4.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et température ambiante ( $21^\circ\text{C}$ ) en fonction de celle obtenue par gonflement pour les matériaux non chargés.

## 2. Diffraction RX in situ

### 2.1. Accommodation des échantillons

Le comportement mécanique des élastomères chargés est modifié après l'application d'une première extension. Cette extension entraîne une perte de rigidité pour les déformations suivantes et une déformation rémanente. Ce phénomène est

appelé effet Mullins et peut interférer avec la capacité de l'élastomère chargé à cristalliser sous tension. En effet, Chenal <sup>6</sup> montre que l'accumulation de cycles sur des échantillons chargés retarde la cristallisation sous tension, ce qui peut être expliqué, entre autres, par la destruction progressive du réseau de chaînes actives lors des cycles.

Nos essais in situ étant réalisés à des vitesses similaires à l'étude de Chenal, nous choisissons d'éliminer l'effet Mullins. Dans ce but, les échantillons sont préalablement cyclés 4 fois à la vitesse maximale autorisée par la machine de traction ( $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et à une déformation supérieure à la déformation maximale atteinte lors des essais in situ. L'accumulation des cycles permet alors d'accommoder la contrainte (disparition de l'effet Mullins). Chaque échantillon est ensuite laissé au moins 24 heures à l'état non déformé avant d'être testé.

## 2.2. Dispositif de traction et déroulement des essais

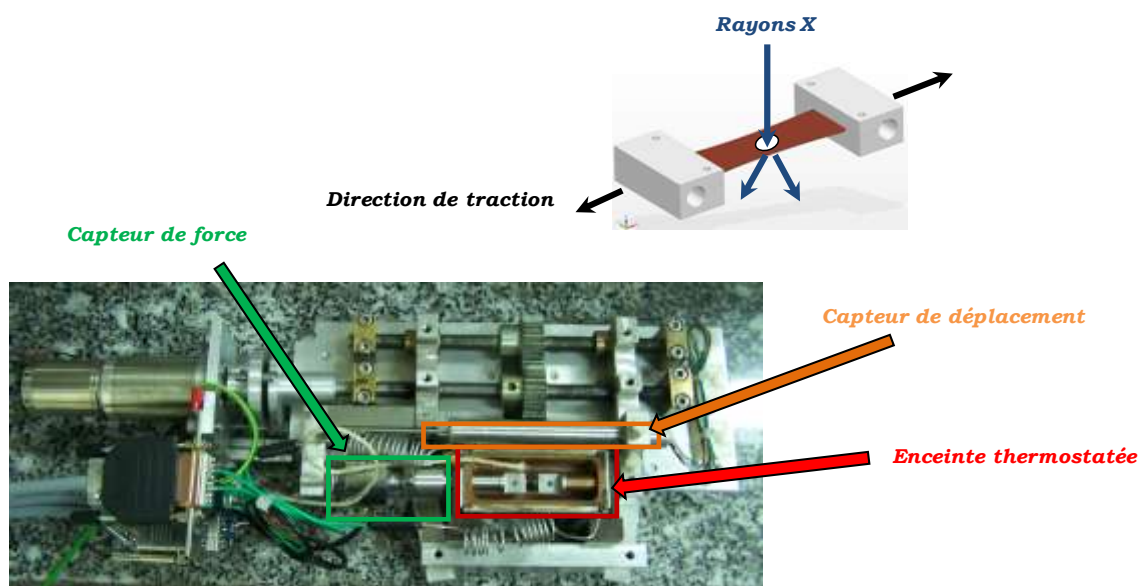
L'ensemble des essais RX in-situ lors d'essais à vitesse relativement lente ont été réalisés sur une machine de traction (**figure 8**) conçue au laboratoire. Celle-ci a déjà servi pour différents travaux sur le thème de la cristallisation sous tension <sup>3, 6</sup>. Cette machine est miniaturisée dans le but de procéder à des essais sur une ligne de synchrotron. Cependant certains essais complémentaires seront réalisés au laboratoire. Un système de mors spécifique a été conçu afin de tester les échantillons mini-PS. La vitesse de traction peut varier de  $0.01 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  à  $10 \text{ mm} / \text{min}$ . Deux vitesses d'essai ont été choisies pour notre étude :  $1.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) et  $6 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Ces vitesses relativement lentes sont proches de celles que l'on retrouve dans des travaux de référence de la littérature <sup>3-5</sup>.

L'amplitude de déplacement des mors autorise un étirement des échantillons à une élongation maximale  $\lambda = 6$ . Les capteurs de déplacement et de force assurent le suivi de l'évolution de la courbe  $\sigma$ - $\lambda$  pendant l'essai. En raison d'un léger glissement des têtes des échantillons dans les mors lors des essais de traction, un suivi par photo-extensométrie nous a permis d'affiner l'estimation de la déformation de l'échantillon (**figure 9**). Le déplacement des mors étant symétrique, la zone irradiée par les rayons X est toujours la même et correspond à la partie centrale de l'échantillon.

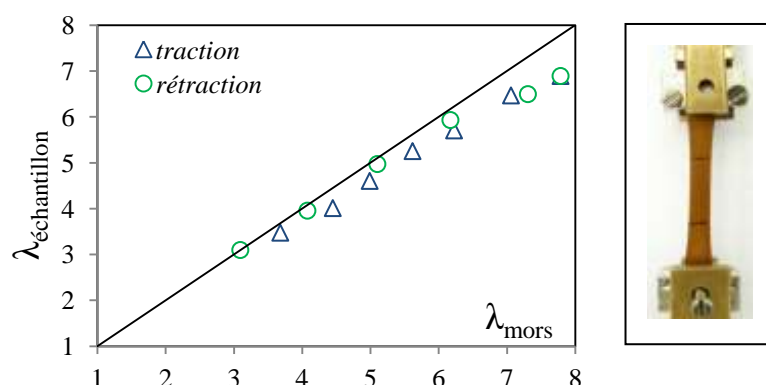
L'asservissement de la machine permet de réaliser des cycles de traction/rétraction. De plus, le déplacement des mors peut être stoppé afin de suivre le processus de cristallisation à une déformation fixée. Un système de chauffage assure une régulation de la température de l'enceinte entre l'ambiante et  $150^\circ\text{C}$ . L'enceinte du four est percée pour permettre le passage des rayons X. Afin de préserver la chaleur, ces trous sont recouverts de film kapton, matériau présentant une grande stabilité thermique et une bonne résistance aux rayons X.

Les clichés de diffraction sont enregistrés successivement pendant l'essai de traction. Le temps de transfert d'un cliché est de dix secondes. Le temps d'acquisition nécessaire pour obtenir un cliché de diffraction exploitable dépend de la puissance de la source utilisée. La puissance émise par le rayonnement synchrotron est suffisante pour pouvoir atteindre des temps de pause de l'ordre de quelques secondes. De plus,

ils doivent être suffisamment courts pour pouvoir être caractéristiques d'une déformation donnée. Ainsi, les temps de pose sont choisis à 10 secondes pour les essais à  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et 5 secondes pour les essais à  $1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  conduisant à une variation de déformation correspondante de 4,2% et 8,3% respectivement. Afin d'obtenir des clichés de qualité équivalente lors d'essais réalisés au laboratoire sur une source à anode tournante, les temps d'acquisition doivent être multipliés par 10, limitant fortement les études aux vitesses les plus élevées.



**Figure 8.** Mini machine de traction pour essais RX in-situ et système de mors adaptés aux éprouvettes mini-PS.



**Figure 9.** Elongation réelle au sein d'un échantillon de NR<sub>1.2</sub> en fonction de l'élongation calculée à partir du déplacement entre mors.

### 2.3. Parcours des rayons X

Dans cette partie nous décrivons succinctement le parcours des photons à travers le dispositif expérimental (cf. représentation schématique en **figure 10**). La dimension du faisceau de photons arrivant sur l'échantillon est de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  pour les essais réalisés au synchrotron et plus large ( $1 \text{ mm}^2$ ) dans le cadre d'essais au laboratoire afin de maximiser l'intensité du signal. L'énergie des photons est donnée par la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda_w} \quad (6)$$

avec  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$  la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence des photons,  $c = 3 \times 10^9 \text{ m}\cdot\text{sec}^{-1}$  leur célérité, et  $\lambda_w$  leur longueur d'onde (w pour 'wavelength'). Les rayons X sont ensuite diffractés par l'échantillon selon la loi de Bragg :

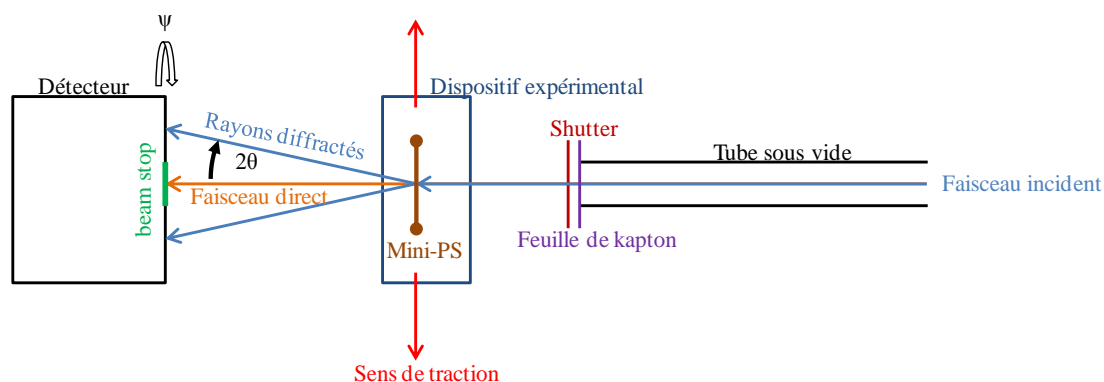
$$2d\sin\theta = n\lambda_w \quad (7)$$

avec  $\theta$  l'angle de Bragg,  $d$  la distance interréticulaire,  $n$  un entier. La direction de diffraction étant dépendante de la longueur d'onde, cette dernière doit être sélectionnée et fixée. En laboratoire, l'anode en cuivre produisant un rayonnement polychromatique, la longueur d'onde sélectionnée est  $\lambda_w = 1,54 \text{ \AA}$  (raie  $K\alpha$  du cuivre). L'énergie de travail résultante est de  $8 \text{ keV}$ . Le rayonnement synchrotron est lui aussi composé de différentes longueurs d'onde que l'utilisateur peut sélectionner. La longueur d'onde choisie est la même qu'en laboratoire. Le flux de photons diffracté à travers l'échantillon selon l'angle solide  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\psi$  est défini par la relation:

$$\phi \propto \iint I d\Omega \quad (8)$$

$I$  est l'intensité diffractée sur une portion de sphère dont la surface est limitée par l'angle azimutal  $\psi$  et l'angle de diffraction  $2\theta$ . L'intensité réellement mesurée n'est pas celle de la portion de sphère mais l'intensité projetée sur le détecteur. La planéité du détecteur induit donc des distorsions géométriques sur les clichés de diffraction qui pourront être corrigées lors des essais au synchrotron mais pas dans le cadre d'essais au laboratoire. Notons cependant que cette correction n'est pas primordiale en raison des faibles angles de diffraction mis en jeu (i.e.  $\sin\theta \sim \theta$ ).

Comme illustré en **figure 10**, une partie du faisceau, appelé faisceau direct (ou faisceau primaire), n'est pas diffractée par l'échantillon. Afin d'éviter la détérioration du détecteur, ce faisceau est stoppé par une couche de cuivre appelée 'beamstop'. Enfin, une partie du faisceau est susceptible de diffuser dans l'air ainsi qu'au travers du kapton qui se trouve en sortie du tube sous vide ainsi qu'en entrée et en sortie de l'enceinte thermostatée.



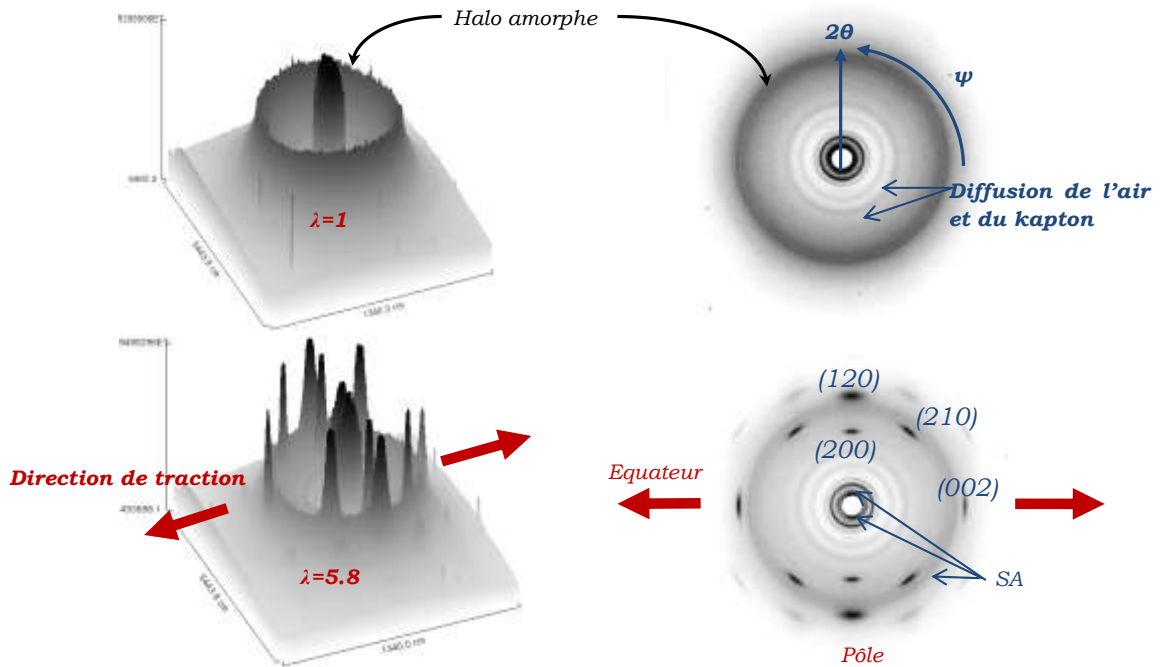
**Figure 10.** Parcours des rayons X au travers du dispositif expérimental (vu de dessus).

## 2.4. Présentation des clichés de diffraction

La **figure 11** présente deux clichés de diffraction bruts d'un échantillon NR<sub>1.2</sub> non déformé puis déformé à  $\lambda = 5,8$ . Ces derniers ont été enregistrés lors d'un essai de traction in-situ à  $4,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et à température ambiante (source synchrotron ESRF, temps de pose 10 secondes). Les photos 3D sont extraites à partir du logiciel ImageJ, les photos 2D à partir de Fit2D.

Le premier cliché laisse apparaître un halo isotrope provenant de la diffusion de l'amorphe. Dans le cas de l'échantillon étiré, le cliché est modifié par la cristallisation. L'intensité du halo amorphe est alors atténuée au profit des pics cristallins caractéristiques de la maille orthorhombique selon laquelle cristallise le caoutchouc. Les tâches de diffraction des plans cristallographiques (200), (120), (210) et (002) sont nettement visibles. L'origine de l'angle azimutal est pris au centre de la tâche (002).

Ces clichés bruts laissent également apparaître des signaux parasites. L'acide stéarique, en excès de la vulcanisation, diffuse au centre du cliché mais aussi à un angle proche de l'angle de diffusion de l'amorphe. De plus, malgré la présence du beamstop, l'intensité du faisceau direct projetée au centre du spectre ne semble pas négligeable. Enfin, une diffusion multiple de l'air et du kapton est aussi visible. L'ensemble de ces signaux parasites doivent être nécessairement éliminés avant de procéder à une analyse correcte.

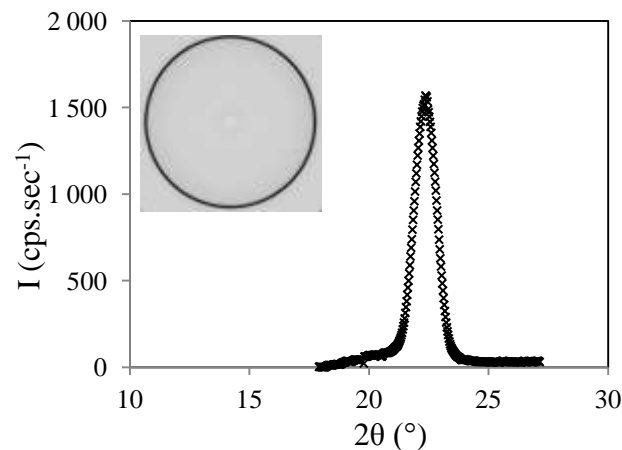


**Figure 11.** Profil 3D (logiciel image J) et projection 2D (logiciel fit2D) de l'intensité diffractée. Le plan de diffraction (plan du détecteur) est défini par la direction radiale  $2\theta$  (direction de Bragg) et la direction azimutale  $\psi$ . Les flèches indiquent la direction de traction. Le pôle est la région orthogonale à l'axe de traction, l'équateur la région dans l'axe de traction.

## 2.5. Correction des spectres de diffraction

### a) Ajustement de la position des pics de diffraction

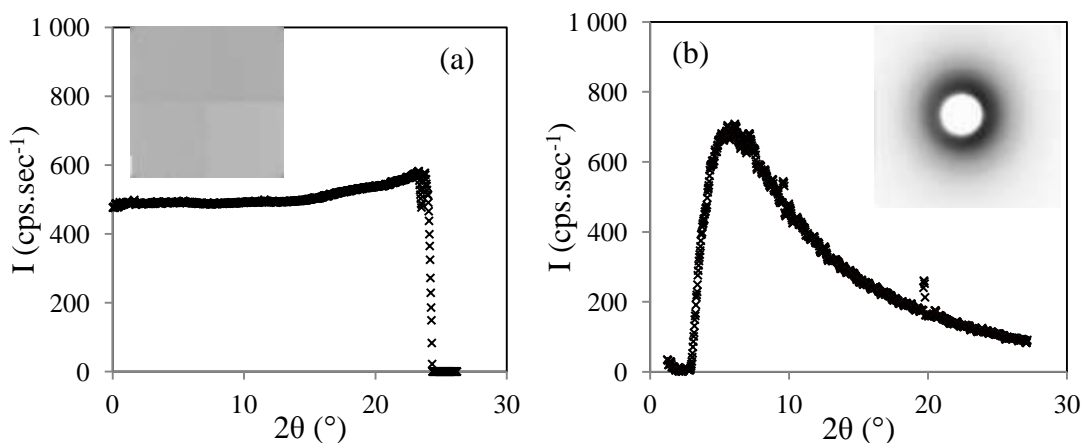
L'outil de traitement des clichés (fit2D) permet de visualiser des images sur un plan pixélisé. La taille des pixels est connue ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) mais la conversion vers l'espace de diffraction nécessite la connaissance précise de la distance échantillon-détecteur. Un échantillon de polyoxyméthylène (POM), matériau semi-cristallin dont la raie de diffraction est extrêmement fine et parfaitement connue de la littérature ( $2\theta = 22,16^\circ$ ), est inséré dans la machine de traction à la place du caoutchouc. La distance échantillon-détecteur est alors déduite en ajustant la position du pic de diffraction sur la valeur d'angle  $2\theta = 22,16^\circ$  (**figure 12**).



**Figure 12.** Intensité diffractée (pour une seconde d'exposition) par l'échantillon de POM.

*b) Correction du bruit*

Le bruit électronique (bruit blanc) est intrinsèque au détecteur et ne dépend pas du temps d'exposition. Son signal est mesuré 'à vide' c'est à dire sans faisceau de photons (**figure 13a**). Le signal cumulé du faisceau direct, du diffus de l'air et du kapton (bruit noir ou 'dark') est évalué en réalisant un cliché de diffraction lorsque le faisceau traverse le dispositif expérimental sans échantillon (**figure 13b**). La contribution de ce signal sur un spectre enregistré lors d'un essai in-situ (échantillon d'élastomère en place) sera donc pondérée de la transmission de l'échantillon.



**Figure 13.** (a) Intensité du bruit électronique en fonction de l'angle de diffraction. (b) Intensité du 'dark' en fonction de l'angle de diffraction.

L'expression de l'intensité diffractée corrigée du bruit blanc, du 'dark' et du temps d'exposition est donnée par :

$$I_{corr} = \frac{I - I_e}{\Delta t} - \frac{T(I_d - I_e)}{\Delta t_d} \quad (9)$$

Avec  $I$  l'intensité diffractée par l'échantillon,  $I_e$  l'intensité issue du bruit électronique,  $I_d$  celle provenant du bruit noir,  $\Delta t$  et  $\Delta t_d$  sont les temps d'exposition des clichés avec et sans échantillon,  $I_0$  et  $I_{0d}$  les intensités incidentes correspondantes. Bien entendu, la correction n'a de sens que si tous les profils de diffraction  $2\theta$  sont mesurés pour un même intervalle azimutal.

c) *Normalisation de l'intensité*

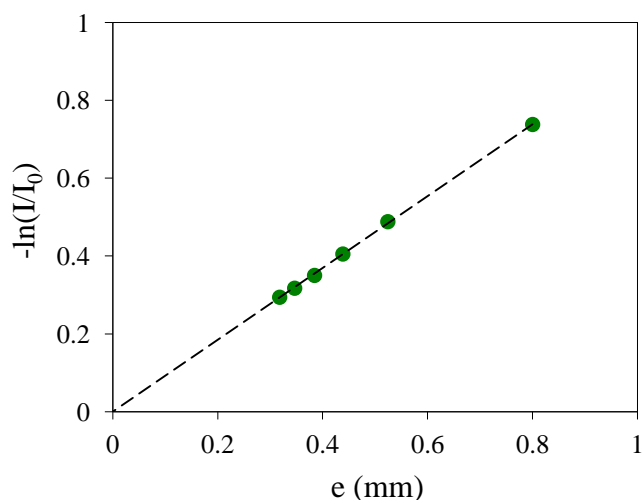
L'intensité est tout d'abord normalisée par la transmission  $T$  de l'échantillon, de valeur inconnue. Celle-ci est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-\mu e} \quad (10)$$

avec  $e$  l'épaisseur de l'échantillon et  $\mu$  le coefficient de transmission que l'on détermine selon la procédure suivante. Un échantillon de caoutchouc est étiré à diverses déformations. L'intensité incidente  $I_0$  et transmise  $I$  du faisceau direct sont mesurées, donnant accès à la transmission  $T=I/I_0$  pour une déformation donnée. En supposant le matériau incompressible, l'épaisseur d'un échantillon étiré à l'élongation  $\lambda$  est estimée par la relation  $e = e_0/\lambda^{1/2}$ , avec  $e_0$  l'épaisseur de l'échantillon non déformé, de valeur connue.

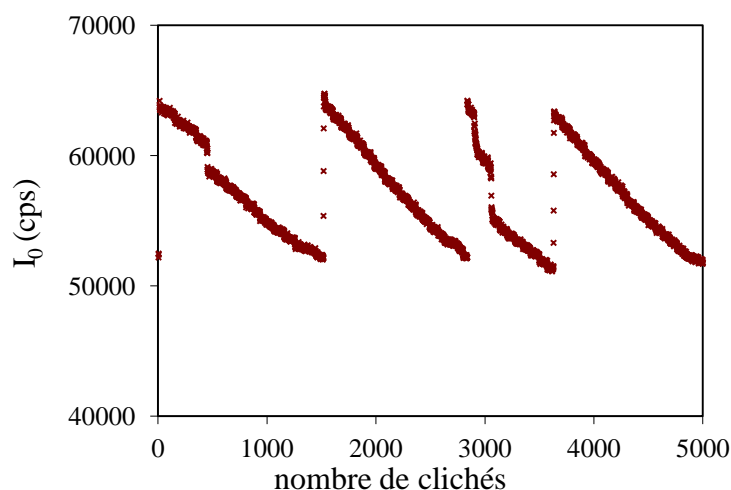
Comme indiqué sur le graphe en **figure 14**, l'évolution de la transmission en fonction de l'épaisseur estimée de l'échantillon suit parfaitement la loi de Beer-Lambert. La valeur du coefficient de transmission  $\mu$  est égale à  $0,64 \text{ mm}^{-1}$ . Ce coefficient a été mesuré pour le matériau standard, et nous admettons qu'elle est similaire pour les autres matériaux puisque leurs densités sont peu différentes. De plus, les variations du coefficient de transmission dues à la présence de la phase cristalline sont également négligées car les deux phases sont de densités proches.





**Figure 14.** Logarithme du rapport  $I_t/I_0$  mesuré expérimentalement (ronds) en fonction de l'épaisseur de l'échantillon estimée dans l'hypothèse de conservation du volume. La ligne en pointillés est extraite de la loi de Beer-Lambert et permet de déduire le coefficient de transmission.

L'intensité incidente  $I_0$  est généralement variable avec le temps lors de campagnes d'essais sur des grands instruments de type synchrotron. Elle dépend essentiellement des phases d'injection d'électrons comme illustré sur la **figure 15**. L'intensité diffractée sera donc normalisée par l'intensité incidente.



**Figure 15.** Intensité initiale en fonction du nombre de clichés illustrant les différentes phases d'injection d'électrons.

Enfin, l'intensité diffractée est normalisée par l'épaisseur de l'échantillon. L'expression de l'intensité diffractée, après prise en compte de l'ensemble des corrections proposées précédemment, est donnée par la formule suivante:

$$I_{corr} = \frac{1}{eT} \left( \frac{I - I_e}{I_0 \Delta t} - \frac{T(I_d - I_e)}{I_{0,d} \Delta t_d} \right) \quad (11)$$

## 2.6. Calcul des paramètres cristallins

### a) L'index de cristallinité

L'index de cristallinité est défini comme le rapport du volume des cristallites par rapport au volume total observé dans la zone radiographiée. Diverses méthodes permettant d'accéder à ce paramètre sont proposées dans la littérature. Certains auteurs <sup>4, 11-13</sup> proposent de calculer l'index de cristallinité via le rapport entre l'intensité diffractée par la phase cristalline et l'intensité totale diffractée (i.e. phase amorphe et cristalline). L'estimation de l'index de cristallinité par cette méthode peut être rendue difficile lorsque l'intensité diffractée par les pics cristallins est faible (i.e. phase cristalline peu développée). De plus, certains pics sont parfois pas ou peu visibles pouvant alors conduire à une erreur d'estimation de l'index de cristallinité. Par exemple, pour pouvoir être mesurée, la tâche de diffraction (002) nécessite une orientation spécifique de l'angle d'incidence des rayons X (tilt d'environ 10°).

Une autre méthode, proposée par Mitchell <sup>14</sup> est employée par d'autres auteurs <sup>3, 5</sup>. Cette méthode permet de déterminer la fraction cristalline par simple observation de la variation d'intensité de la phase amorphe :

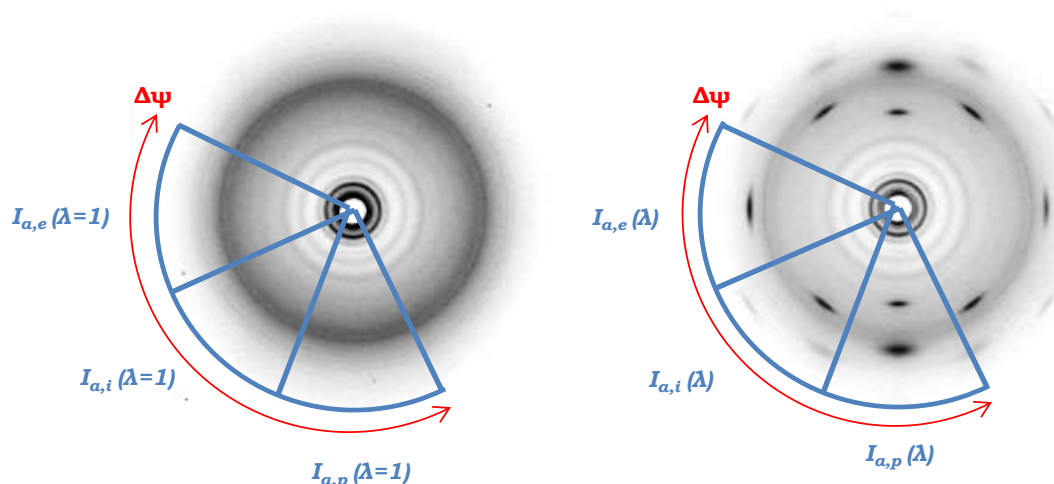
$$CI (\%) = 1 - \frac{I_a'}{I_a} \quad (12)$$

$I_a'$  est l'intensité diffractée par la phase amorphe du matériau semi-cristallin et  $I_a$  l'intensité diffractée par le matériau amorphe. Cette dernière peut être obtenue à partir d'un échantillon déformé à  $\lambda$  et chauffé au dessus du point de fusion ou bien de l'échantillon non étiré laissé à température ambiante. Dans la suite, pour mesurer l'index de cristallinité d'un échantillon étiré à  $\lambda$ , nous utiliserons la formule suivante :

$$CI (\%) = 1 - \frac{I_a(\lambda)}{I_a(\lambda = 1)} \quad (13)$$

$I_a(\lambda, T)$  est l'intensité de la phase amorphe du matériau étiré à  $\lambda$  et porté à la température  $T$  et  $I_a(\lambda = 1, T_{amb})$  l'intensité de la phase amorphe du même matériau non étiré et laissé à température ambiante. En raison de la symétrie des clichés de diffraction, il n'est pas nécessaire de calculer la totalité de l'intensité diffractée par la phase amorphe. Les clichés de diffraction sont alors segmentés (**figure 16**) selon trois régions azimutales : la région du pôle ( $\psi \in [70^\circ, 110^\circ]$ ), de l'équateur ( $\psi \in [-20^\circ, 20^\circ]$ ), et une région intermédiaire ( $\psi \in [40^\circ, 70^\circ]$ ). Nous le verrons par la suite, que cette

segmentation permettra de calculer plus aisément la taille des cristallites selon les différents plans de diffraction.



**Figure 16.** Segmentation des spectres de diffraction d'un échantillon amorphe (gauche) et semi-cristallin (droite) pour le calcul de l'index de cristallinité.

L'intensité totale diffractée par la phase amorphe est alors déduite de la relation suivante :

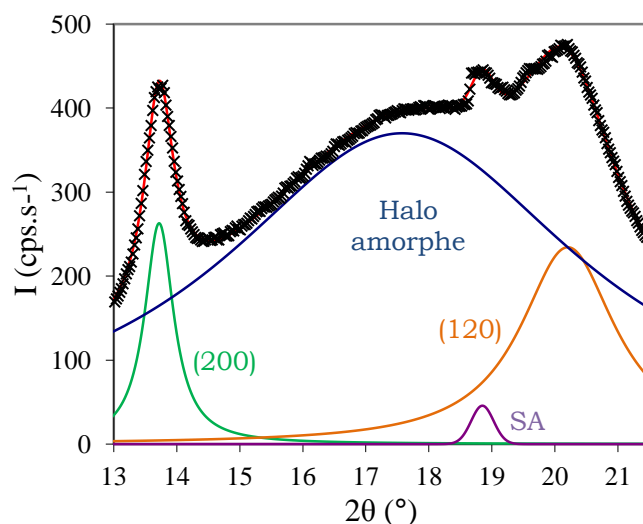
$$I_a = 2I_{a,e} + 2I_{a,p} + 4I_{a,i} \quad (14)$$

La déconvolution des spectres de diffraction se fait via l'utilisation du programme FitPeak couramment utilisé dans la littérature, notamment dans des travaux relatifs à la cristallisation sous tension <sup>3, 15</sup>. Ce programme offre la possibilité de déconvoluer les spectres par deux fonctions classiques : la fonction Gaussienne ou Lorentzienne. Notons que certains auteurs préfèrent l'utilisation de fonctions de Pearson VII via l'utilisation d'autres logiciels <sup>11, 13, 16</sup>. Dans FitPeak, la modélisation des profils  $I(2\theta)$  présente l'écart à la valeur expérimentale la plus faible en utilisant des fonctions Lorentziennes aussi bien pour le halo amorphe que pour les pics cristallins :

$$L(\theta) = \frac{h}{1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_c}{2\beta_{1/2}}\right)^2} \quad (15)$$

$h$  est la hauteur maximale du pic,  $\beta_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur.  $2\theta_c$  est l'angle de Bragg correspondant au centre du pic :  $2\theta_c \sim 14^\circ$  pour la tâche (200) et  $2\theta_c \sim 20^\circ$  pour la tâche (120). L'intensité diffusée par le halo amorphe est centrée sur  $2\theta \sim 17^\circ$ . Afin de limiter le temps de calcul un certain nombre de paramètres sont fixés comme la position du maximum du pic de diffusion ou sa largeur à mi-hauteur. Un certain

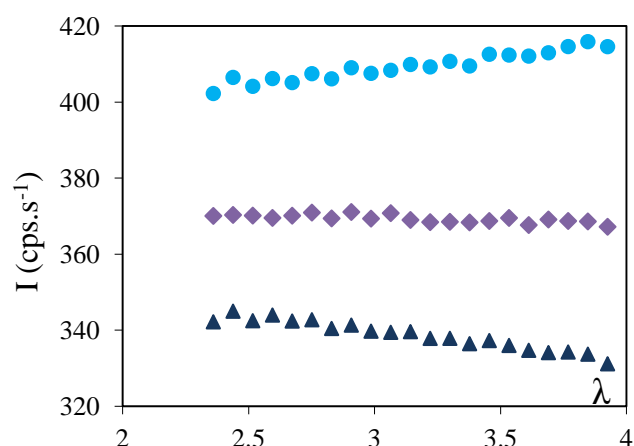
degré de liberté est cependant admis pour les pics cristallins. En particulier, leur position selon  $2\theta$  est susceptible de changer au cours d'un essai (certains auteurs ont relaté une variation de la distance inter-réticulaire durant la cristallisation sous tension <sup>4, 7</sup>) de même que leur largeur à mi-hauteur (cf. partie suivante sur l'estimation des tailles). Un exemple de fit des courbes expérimentales est donnée en **figure 17**.



**Figure 17.** Exemple de déconvolution des pics cristallins et du halo amorphe pour la segmentation au pôle, i.e.  $\psi \in [70^\circ, 110^\circ]$ .

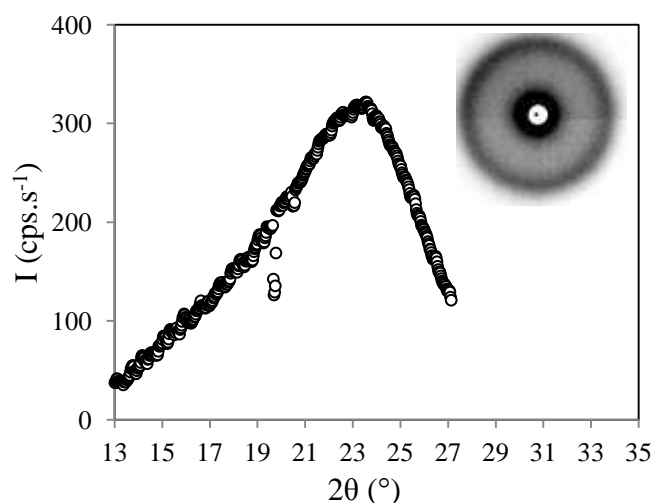
La **figure 18** présente l'évolution des intensités  $I_a$ ,  $I_e$  et  $I_i$  lors d'un essai de traction à température ambiante et à une vitesse de  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour des élongations variant de  $\lambda = 2.4$  à  $3.9$ . Pour ces déformations, aucun signe de cristallisation n'est observé sur les spectres. Nous pouvons alors vérifier, via la relation 14, que l'intensité totale de l'amorphe est constante, ce qui suggère en effet une absence d'évolution de l'index de cristallinité.

Notons également que l'intensité au pôle augmente alors que celle à l'équateur diminue avec l'élongation, témoignant d'un halo amorphe de plus en plus anisotrope. Certains auteurs interprètent cette évolution comme étant directement liée à une augmentation de la quantité de chaînes amorphes orientée <sup>17, 18</sup>. Bien qu'intéressant, nous n'irons pas plus loin dans l'analyse de ce paramètre dans la suite du manuscrit.



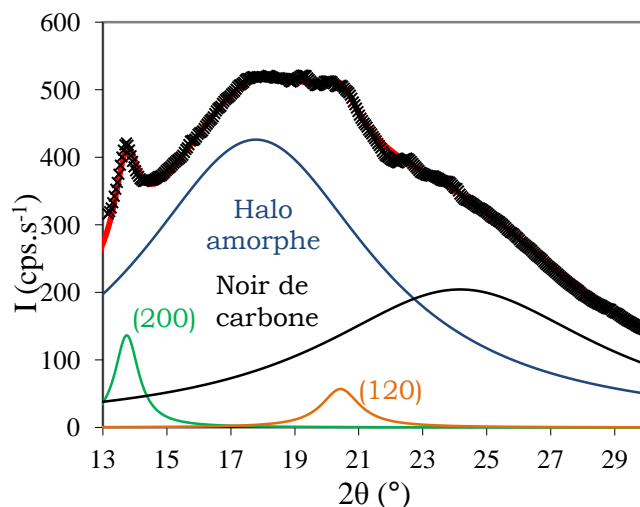
**Figure 18.** Intensité maximum du halo amorphe dans les trois zones segmentées : équateur (triangles), pôle (ronds) et zone intermédiaire (losanges).

Une précaution supplémentaire doit être prise dans le cas des matériaux chargés. Le noir de carbone étant introduit en quantité non négligeable, son signal de diffusion est relativement important. Pour quantifier la contribution des charges dans le spectre de diffraction du caoutchouc chargé, une poudre de noir de carbone N234 est placée seule dans le dispositif expérimental. Le spectre de diffusion de la poudre est bien sûr isotrope et son pic de diffusion dans la direction de Bragg est centré sur l'angle  $2\theta \sim 23,5^\circ$  (**figure 19**).



**Figure 19.** Diffusion du noir de carbone.

La **figure 20** présente le profil de diffraction dans la direction de Bragg d'un échantillon chargé à 50 pce de noir de carbone. Comme les autres pics, le pic de diffusion du noir de carbone est également modélisé par une fonction Gaussienne. En fixant son maximum à un angle de  $23^\circ$ , la déconvolution du spectre est relativement bonne. Lors de l'estimation de l'index de cristallinité, la contribution du noir de carbone sera bien entendu éliminée au même titre que les pics parasites.



**Figure 20.** Déconvolution des pics cristallins et du halo amorphe au pôle pour un matériau chargé à 50pce de noir de carbone.

*b) La taille des cristallites*

La taille des cristallites est déterminée directement à partir des profils de diffraction  $2\theta$  présentés ci-dessus, via la formule de Debye Scherrer :

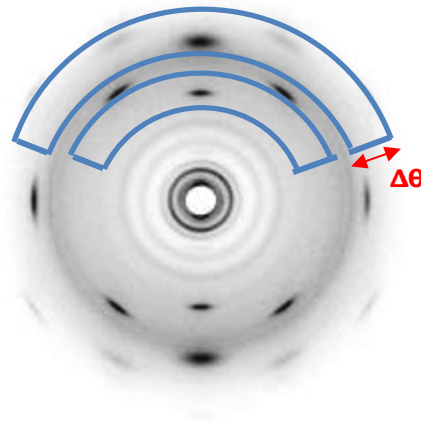
$$L_{hkl} = \frac{K\lambda_w}{\beta_{1/2}\cos\theta_c} \quad (16)$$

$K$  est un terme correctif qui dépend du type de fonctions de déconvolution. La valeur associée aux fonctions Lorentziennes est  $K = 0,64$ <sup>19</sup>. Rappelons que  $\beta_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur des pics selon la direction de Bragg.  $2\theta_c$  est la valeur de l'angle de Bragg au centre du pic de diffraction de la cristallite dans la direction (hkl). Remarquons que la segmentation proposée dans la partie précédente est nécessaire pour extraire séparément les tailles des cristallites :  $L_{200}$  et  $L_{120}$  sont déduites de la segmentation au pôle,  $L_{210}$  de la segmentation dans la région intermédiaire et  $L_{002}$  de la segmentation à l'équateur.

*c) Le degré d'orientation des cristallites*

Le degré d'orientation des cristallites par rapport au plan (hkl) est simplement donné par la largeur à mi-hauteur du pic cristallin (hkl) dans la direction azimutale  $\psi$ . La **figure 21** montre un exemple de segmentation pour la détermination de l'orientation des cristallites dans les directions (200) et (120). L'intensité du pic est tout d'abord moyennée selon la direction de Bragg avec une segmentation  $\Delta\theta$  suffisamment large pour pouvoir prendre en compte l'ensemble du pic cristallin. Une segmentation trop fine et centrée sur le maximum d'intensité conduirait à sous-

estimer la contribution des cristallites de petite taille (i.e. correspondant à une grande largeur à mi-hauteur  $\beta_{1/2}$ , cf. paragraphe précédent).

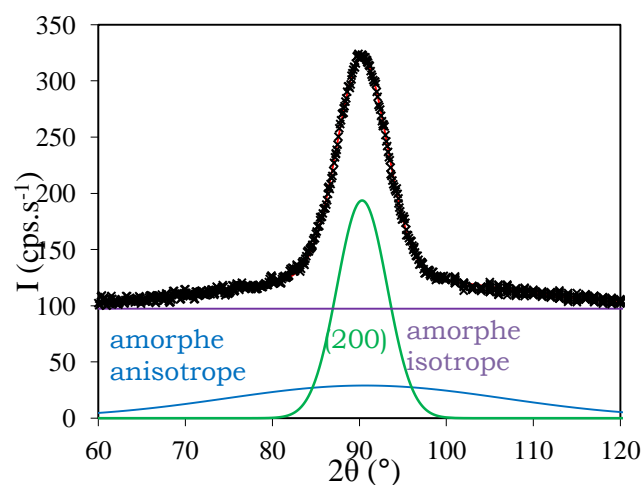


**Figure 21.** Intégration radiale pour la détermination de l'orientation des cristallites

Le profil azimuthal du pic (200) est présenté en **figure 22**. Le pic cristallin est déconvolué par une Gaussienne :

$$G(\psi) = h \exp\left(-\left(\frac{2\psi - 2\psi_c}{2\psi_{1/2}}\right)^2\right) \quad (17)$$

$h$  est la hauteur du pic en son centre,  $\psi_{1/2}$  est le demi angle azimuthal à mi-hauteur du pic et  $\beta_c=0$  est l'angle azimuthal au centre du pic. Le halo amorphe est défini par une contribution isotrope et anisotrope. L'amorphe anisotrope est déconvolué par une fonction Gaussienne, l'amorphe isotrope modélisé par un fond continu.



**Figure 22.** Exemple de déconvolution du pic cristallin (200) et du halo amorphe dans la direction azimuthale et moyenné sur  $2\theta \in [17^\circ, 23^\circ]$ .

Les procédures de corrections d'intensité et de déconvolution des spectres décrites ci-dessus sont finalement intégrées dans une macro Excel qui a été développée et utilisée dans les travaux précédents de Chenal et al.<sup>3, 6</sup>. Cette macro permet d'automatiser la déconvolution d'une série de spectres de diffraction enregistrés lors d'un essai in situ. La déconvolution se fait toujours dans le sens du cliché le plus cristallin vers le moins cristallin. En passant au traitement d'un nouveau spectre, les fonctions de déconvolution du spectre précédent sont mémorisées. Cette procédure permet d'améliorer significativement la déconvolution des pics cristallins de faible intensité.

### 3. Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion de présenter les différents matériaux qui seront étudiés dans la suite de ce manuscrit. Le matériau standard NR<sub>1,2</sub> fera l'objet d'une analyse particulière pour laquelle nous consacrerons un certain nombre de chapitres. Les études comparatives des différents matériaux telles que l'effet de densité de chaînes, l'influence des charges ou encore de la nature de l'élastomère viendront clôturer ce manuscrit.

Nous avons également pu nous familiariser avec la diffraction des rayons X par des essais mécaniques in situ à vitesse relativement lente. Il s'agit de la principale technique expérimentale utilisée dans cette thèse. Dans la suite du manuscrit une machine de traction sera développée afin de tester cette technique lors d'essais à haute fréquence.

### 4. Références

1. Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo and S. Kohjiya, *Macromolecules* **42** (7), 2741-2748 (2009).
2. Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka and S. Kohjiya, *Macromolecules* **41** (15), 5876-5884 (2008).
3. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
4. M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **37** (9), 3299-3309 (2004).
5. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (20), 7624-7639 (2003).
6. J. M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy and Y. Bomal, *Polymer* **48** (23), 6893-6901 (2007).
7. S. Poompradub, M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *J. Appl. Phys.* **97** (10) (2005).
8. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (24), 9093-9099 (2003).
9. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11** (11), 521-526 (1943).
10. A. Vieyres, R. Pérez-Aparicio, P.-A. Albouy, O. Sanseau, K. Saalwächter, D. R. Long and P. Sotta, *Macromolecules* **46** (3), 889-899 (2013).



11. P. Rublon, B. Huneau, N. Saintier, S. Beurrot, A. Leygue, E. Verron, C. Mocuta, D. Thiaudiere and D. Berghezan, *J. Synchrot. Radiat.* **20**, 105-109 (2013).
12. S. Beurrot-Borgarino, B. Huneau, E. Verron and P. Rublon, *Int. J. Fatigue* **47**, 1-7 (2013).
13. N. Saintier, G. Cailletaud and R. Piques, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **528** (3), 1078-1086 (2011).
14. G. R. Mitchell, *Polymer* **25** (11), 1562-1572 (1984).
15. S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, M. Tosaka, S. Poompradub, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Macromolecules* **38** (16), 7064-7073 (2005).
16. P. A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau and P. Sotta, *Polymer* **53** (15), 3313-3324 (2012).
17. S. Toki, I. Sics, S. F. Ran, L. Z. Liu and B. S. Hsiao, *Polymer* **44** (19), 6003-6011 (2003).
18. S. Murakami, K. Senoo, S. Toki and S. Kohjiya, *Polymer* **43** (7), 2117-2120 (2002).
19. S. Trabelsi, Thesis, Université d'Orsay, France (2002).

Deuxième partie

*Description*

*thermodynamique de la  
cristallisation sous tension*



---

# 3.

## *Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber and Cross-Link Densities Heterogeneities*

---

Ce premier article est dédié à l'étude de la cristallisation sous déformation (SIC) du caoutchouc naturel (NR) vulcanisé. Nous nous affranchissons des effets de vitesse (notamment de l'autoéchauffement) en choisissant une vitesse de sollicitation suffisamment lente ( $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Les évolutions de la cristallinité, de la taille des cristallites et de leur nombre sont suivies in-situ par diffraction des rayons X (WAXS). Sur la base de ces observations expérimentales, mises en regard de la microstructure de la matrice NR vulcanisée, un scénario décrivant le processus de cristallisation sous déformation est proposé. Il repose sur les hypothèses suivantes : (i) le processus de SIC du NR se traduit par l'apparition successive de populations cristallines nucléées en fonction de la déformation imposée (ii) la nucléation des populations prend place dans les zones où la densité de réticulation locale est favorable. Une mise en équation est alors proposée, basée sur les théories thermodynamiques classiques de nucléation et fusion de type Gibbs-Thomson. L'analyse qualitative des données expérimentales à l'aide de cette approche donne accès aux poids des différents domaines de réticulation potentiellement impliqués lors de la cristallisation sous tension. Elle permet en outre d'apporter un nouvel éclairage sur les différences de tailles des cristallites mesurées dans la littérature. Par ailleurs ce scénario confronté à l'expérience suggère l'existence d'un effet mémoire du matériau lors d'essais cycliques sur la plage de déformation correspondant au domaine de cristallisation.

# Chapitre 3. Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber and Cross-Link Densities Heterogeneities

Nicolas Candau <sup>a,b</sup>, Rabia Laghmach <sup>b,c</sup>, Laurent Chazeau <sup>a,b</sup>, Jean-Marc Chenal <sup>a,b</sup>, Catherine Gauthier <sup>d</sup>, Thierry Biben <sup>c</sup>, Etienne Munch <sup>d</sup>

Published in *Macromolecules*, <http://dx.doi.org/10.1021/ma5006843>

<sup>a</sup>*Université de Lyon, CNRS*

<sup>b</sup>*MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, France*

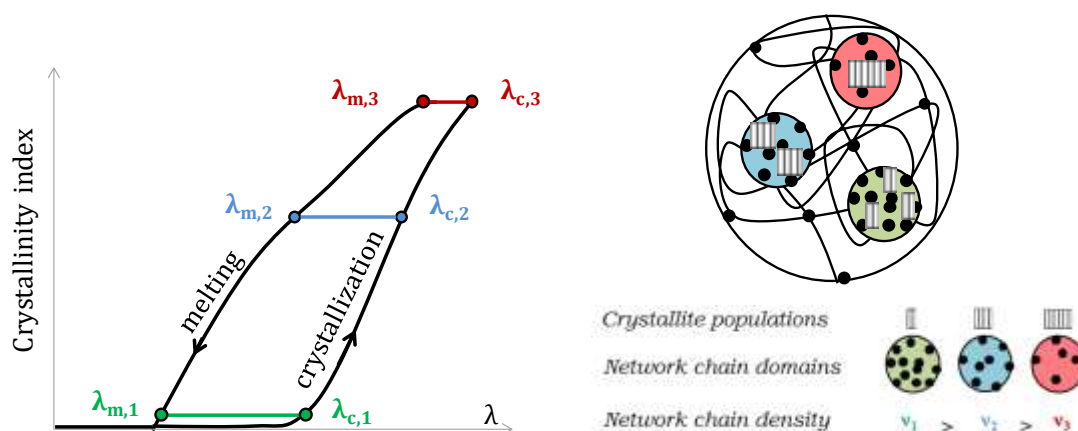
<sup>c</sup>*Institut Lumière Matière, UMR5306 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 69622  
Villeurbanne Cedex, France*

<sup>d</sup>*Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de technologies, 63040 Clermont  
Ferrand Cedex 9, France*

## Table of Contents

Abstract.....	85
1. Introduction.....	85
2. Materials and methods.....	86
2.1. Materials .....	86
2.2. In situ WAXS analysis .....	87
3. Results .....	87
3.1. Analysis of SIC phenomenon .....	87
3.2. Thermodynamic description of strain induced crystallization.....	92
3.3. Determination of crystallite populations .....	96
3.4. Cyclic deformation from different prestretched states .....	100
4. Conclusion .....	103
5. Acknowledgements.....	103
6. Appendix .....	103
7. Complementary results .....	105
8. References .....	109

## Abstract



Strain induced crystallization (SIC) of natural rubber (NR) is characterized during a cyclic deformation at room temperature and low strain rate ( $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) using in-situ wide angle X-rays scattering (WAXS) measurements. The crystallinity index (CI) and average size of the crystallites in the three main directions are measured during loading and unloading. A scenario describing SIC is then proposed, assuming that SIC corresponds to the successive appearance of crystallite populations whose nucleation and growth depend on the local network density. From this scenario, a methodology, coupling experimental observations and thermodynamic description is developed to determine the distribution of the network chain density associated to the size of a corresponding crystallite population. Finally, complex cyclic tests are performed. They suggest the existence of a memory effect in the chains involved in crystallization, which eases the nucleation process of the crystallites.

## 1. Introduction

The ability of natural rubber (NR) to crystallize under strain is often said to be at the origin of its enhanced mechanical properties, and particularly of its crack growth resistance<sup>1-5</sup> and fatigue behaviour<sup>6-8</sup>. Thus, strain induced crystallization (SIC) of NR has been widely studied since its discovery in 1925 by Katz<sup>9</sup>, and many theoretical descriptions<sup>10-14</sup>, experimental investigations<sup>15-23</sup> and reviews<sup>24, 25</sup> are available in literature. SIC can be indirectly characterized by methods such as thermal measurements<sup>26-28</sup>, birefringence<sup>15</sup>, dilatometry<sup>29</sup> or stress relaxation<sup>30</sup>. Moreover, its morphological features can be studied by electron microscopy (TEM)<sup>31-35</sup> and in-situ wide-angle X-ray scattering (WAXS) experiments<sup>17,19,36-38</sup>. The aforementioned technique appears to be the most appropriate for understanding the mechanisms of SIC, as it gives significant information on the crystalline content, the crystallite size and their orientation. Besides, several thermodynamic models of strain-induced crystallization of natural rubber are proposed in literature<sup>10-12,14,39</sup>. Nevertheless, few of these models are really connected to the analysis of the crystalline microstructure. The pioneering work in this domain is that of Flory<sup>12</sup>. The strength of his model lies in the fact that the crystallization is explicitly related to the mechanical response, and more specifically the relaxation of the amorphous phase,

that has been evidenced experimentally<sup>18,30,38</sup>. Later, Flory's type models<sup>10,11</sup> accounted for the morphology of the crystals (folded or extended chains crystals). In these models, SIC is triggered by the density of the crosslinking nodes of the vulcanized NR. However, the vulcanized NR is depicted as an homogeneous material in all of these models, despite experimental evidence of its heterogeneous nature (studies based on SANS<sup>40,41</sup>, WAXS<sup>20,42</sup>, NMR<sup>43,44</sup> and thermoporosimetry<sup>45</sup> measurements). Homogeneous crystallization cannot correctly describe the influence of the network chain densities on this phenomenon. In particular, it has been extensively evidenced that the stretching ratio at crystallization onset  $\lambda_c$ , is around 4, regardless of the average network chain density ( $\nu$ )<sup>17,19,37</sup>. By assuming that the orientation of the chains governs the SIC process, such experimental results evidences that the local network density of the first chains involved in SIC does not differ much from a material to another. Thus, Tosaka<sup>46</sup> highlighted the importance of the heterogeneous nature of the vulcanized rubber. He considered the existence of two types of networks – one being responsible for rubber elasticity and the other one acting like a fluid mass – to describe the stress relaxation due to SIC.

However, some questions remain unsolved, namely: how to identify the domains of the material involved in the SIC process? How to quantify the length of the chains in these domains? This paper aims to address these open questions thanks to the experimental determination of the crystallinity index and average crystallite size measured during cyclic tests at relatively slow strain rate and the analysis of these data from thermodynamic description. A methodology is also proposed to quantify the distribution of the local network densities involved in SIC process as well as the distribution of the corresponding crystallite size. In addition, original cyclic experiments are performed above the melting stretching ratio to study the influence of the material crystallization history on its ability to re-crystallize.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

*A crosslinked unfilled NR, obtained by vulcanization of NR gum is considered in this work with the following recipe: rubber gum (100phr) which is a Technically Specified Rubber (TSR20) provided by Michelin Tire Company, stearic acid (2 phr), ZnO (1.5 phr), 6PPD (3phr), CBS (1.9 phr) and sulphur (1.2 phr) (where phr means g per 100g of rubber). The material has been processed following the Rauline patent<sup>47</sup>. First, the gum is introduced in an internal mixer and sheared for two minutes at 60°C. Then, the vulcanization recipe is added and the mix is sheared for five minutes. Afterwards, the material is sheared in an open mill for five minutes at 60°C. Sample sheets are then obtained by hot pressing at 170°C during 13 minutes. Dumbbell-shaped samples, with a 6mm gauge length ( $l_0$ ) and 0.8 mm thickness, are machined. The number density of the elastically effective sub-chains (so called hereafter average network chain density  $\nu$ ) was estimated from the swelling ratio in toluene and from the Flory-Rehner equation<sup>48</sup> and found equal to  $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ . The density is tuned so that (i) it is close to the optimum network density enhancing the development of strain induced crystallization<sup>17</sup>, (ii) it is high enough to avoid the inverse Yield effect<sup>18</sup>, an undesired phenomenon in slightly vulcanized rubbers. In order to avoid microstructure modification during the different mechanical tests, i.e. an uncontrolled Mullins effect, the samples are stretched four times up to stretching ratio ( $\lambda = 7$ ) higher than the maximum stretching ratio reached during the in-situ cyclic tests ( $\lambda = 6$ ).*

## 2.2. In situ WAXS analysis

The in situ WAXS measurements are carried out on the D2AM beam-line of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The X-rays wavelength is 1.54 Å. The cyclic tensile tests are performed at room temperature (21°C) and low strain rate ( $\lambda = 4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) to avoid self-heating. The nominal stretching ratio  $\lambda$ , defined as the sample length  $l$  divided by  $l_0$ , is measured by videoextensometry. The two-dimensional (2D) WAXS patterns are recorded by a CCD Camera (Princeton Instrument). The beam size is small enough ( $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ) to avoid superimposition with the scattered signal. The background, (i.e. air scattering and direct beam intensities) is properly measured in absence of any sample. It can then be subtracted to the total intensity scattered in the presence of the rubber sample. The corrected scattering intensity is finally normalized by the thickness and the absorption of the sample. Each scattering pattern is integrated azimuthally. The deconvolution of the curve  $I=f(2\theta)$  enables the extraction of the intensity at the peak top and the width at half height of each crystalline peak and the intensity at the peak top of the amorphous phase. The crystallinity index  $CI$  is then determined as follow <sup>49</sup>:

$$CI = \frac{I_{a0} - I_{a\lambda}}{I_{a0}} \quad (1)$$

Where  $I_{a0}$  and  $I_{a\lambda}$  are the intensities of the amorphous phase at the peak top in the unstretched state and the stretched state, respectively. To our opinion, this method is the most appropriate one to evaluate the absolute crystallinity in the sample because  $CI$  does not depend on the estimate of the crystalline peaks area, which can be strongly attenuated or even be in extinction position.

The average crystallite sizes  $L_{hkl}$  ( $L_{200}$ ,  $L_{102}$  and  $L_{002}$ ) in the direction normal to the  $(hkl)$  planes, are estimated from the Scherrer equation:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda_w}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad (2)$$

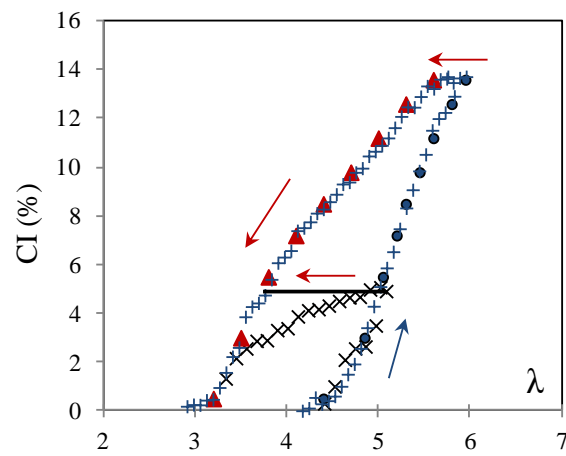
where  $\lambda_w$  is the wavelength and  $\theta$  is the Bragg angle. In this study, each crystalline peak is fitted with a Lorentzian function in which the width at half-height is  $\beta_{1/2}$ . According to the fitted parameters,  $K$  value is 0.64 <sup>50</sup>. In order to observe the (002) plane diffraction, the tensile test machine is tilted by an angle around 10°.

## 3. Results

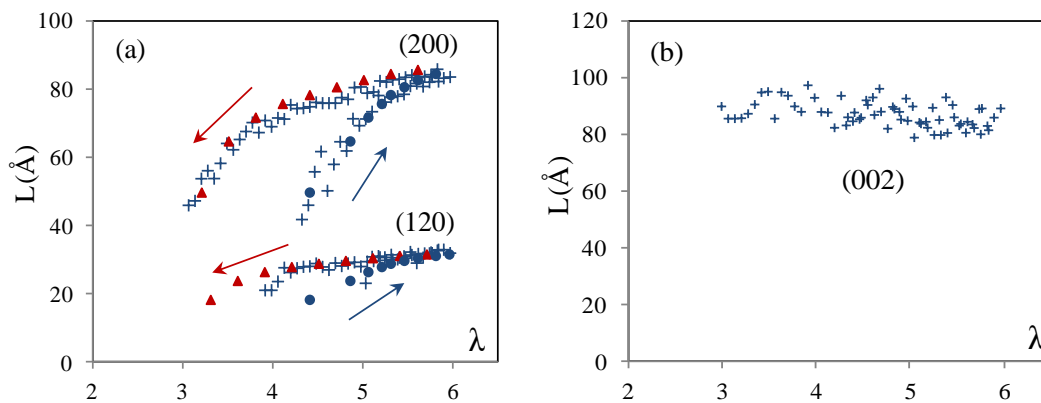
### 3.1. Analysis of SIC phenomenon

The behavior of the vulcanized NR stretched from  $\lambda = 1$  to 6 and then unloaded is first reported. The crystallinity index, the size of the crystallites in the three main directions ( $L_{200}$ ,  $L_{120}$ ,  $L_{002}$ ) and the average number of crystallites per unit of volume are displayed on **figures 1**, **figure 2** and **figure 3** respectively.

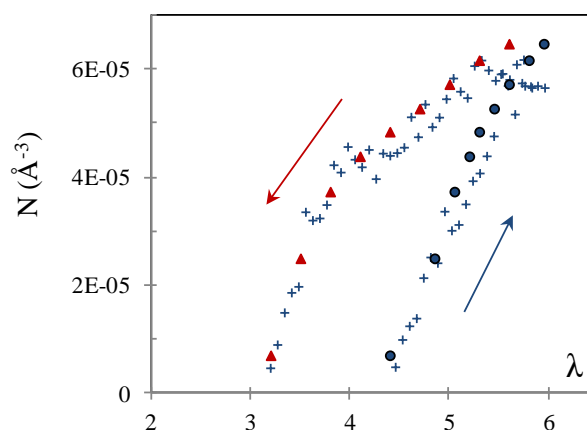




**Figure 1.** CI versus the stretching ratio during cyclic deformations with maxima at  $\lambda = 5.1$  (cross symbol) and  $\lambda = 6$  (plus symbols). Cumulative values of CI obtained by discretization used for the model are presented in filled symbols (circles for loading and triangles for unloading). The arrows indicate the direction of the cycles. Horizontal line shows the CI evolution predicted by the model after stretching at  $\lambda = 5.1$  and  $\lambda = 6$ .



**Figure 2.** (a) Crystallite sizes  $L_{200}$  and  $L_{120}$  versus the stretching ratio for the test with  $\lambda_{\max} = 6$  (plus symbols). Filled symbols correspond to the cumulative average crystallite size extracted from discretization. (b) Crystallite size  $L_{002}$  versus the stretching ratio. The dotted line is a guide for the eyes.



**Figure 3.** Experimental average number of crystallites per unit of volume (plus symbols) and cumulative number estimated from the model (filled symbols).

The crystallinity index curve (**figure 1**) shows a classical trend: the crystallinity appears upon stretching for a critical stretching ratio  $\lambda_c = 4.3$  and CI reaches a maximum value of 14% at  $\lambda = 6$ . During unloading, the crystallites melt. This process is completed at  $\lambda_m$  equal to 3.2. **Figure 1** also presents the result for a sample stretched up to 5.1, and then retracted. It can be noted that the loading curves are superimposed and the unloading curves merge when  $\lambda \sim 3.5$ , i.e. before the melting of all crystallites. At a given stretching ratio, the two CI curves exhibit a hysteresis shape with a CI ratio always higher during the unloading than during the loading. A possible explanation is that part of this hysteresis results from a delay of crystallization. Thus, a sample is stretched and kept at the maximum stretching ratio  $\lambda_{\max} = 6$  during several minutes instead of being retracted, in order to investigate the role of the crystallization growth on this hysteresis. As already observed by other authors <sup>36, 51</sup>, the crystallinity does not significantly evolve over the duration of the experiment (i.e. less than 1% in our case after five minutes spent in the deformed state). Actually, the SIC kinetics has been recently evaluated by stroboscopic experiments <sup>52, 53</sup> and “impact tensile tests” <sup>54, 55</sup>. In these studies, it was shown that, if the stretching ratio is high enough (above 4), SIC characteristic time is of the order of 10-100 msec, which is much shorter than the range of stretching time of the present experiments. Moreover, no supplementary increase of the average crystallite volume is observed during the relaxation step. Thus, it can be considered that the growth rate and the nucleation rate are large enough for the crystallization to be completed during the stretching step. The delay of crystallization classically observed during temperature-induced crystallization is called supercooling: a nucleation barrier, related to the excess surface energy of the new crystalline phase, must be overcome to enable the growth of the crystallite nuclei. In our case, the crystallization is strain induced. Consequently the delay of crystallization can be understood as a “superstraining” phenomenon.

According to Bunn <sup>56</sup>, the crystal structure of the polyisoprene is monoclinic ( $\beta = 92^\circ$ ). Based on the Nyburg’s model <sup>57</sup>, Benedetti <sup>58</sup> rather proposed an orthorhombic structure, which space group is Pbc<sub>a</sub>. The size of the unit cell is defined by the following parameters:  $a = 12.54 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.04 \text{ \AA}$  (perpendicular to the chain axis) and  $c = 8.29 \text{ \AA}$  (parallel to the chain axis). Immirzi et al. proposed a model based on the

pseudo-orthorhombic (monoclinic) structure<sup>59</sup>, which is consistent with the model of Bunn. In his recent two-dimensional simulation approach, Che et al.<sup>60</sup> reported a monoclinic structure and gave corrections to the unit cell of SIC. The following lattice constants were proposed:  $a = 13.048 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.391 \text{ \AA}$  and  $c = 8.551 \text{ \AA}$ . It finally appears that the crystal structure of the polyisoprene chains has not been completely clarified yet. In our paper, only the order of magnitude of the crystal lattice must be kept in mind.

Experimentally, only the crystallite sizes  $L_{200}$  (along the direction “a”),  $L_{002}$  (along the stretching direction “c”) and  $L_{120}$ , are measured. As shown in **figure 2b**,  $L_{002}$  immediately reaches a value around  $90 \text{ \AA}$  and only slightly decreases down to  $85 \text{ \AA}$ . By considering the error bar ( $\pm 5 \text{ \AA}$ ), the weak variations of this size during the cyclic test is considered constant. It is worth noting that the value of  $L_{002}$  is close to the ones reported in literature<sup>22, 34</sup>. Conversely,  $L_{200}$  and  $L_{120}$  evolve during the stretching and reach for the highest stretching ratio  $86 \text{ \AA}$  and  $32 \text{ \AA}$ , respectively.

Several studies reported that, during stretching of unfilled NR up to a  $\lambda$  of 6, the three dimensions of the crystal lattice change by a maximum of 1%<sup>19, 61</sup>. In our experiments, we found that the crystal lattice is strained by -0.7%, -0.9% and 0.4% along the a, b and c-directions respectively (cf. Appendix A2). It is noteworthy that the peak shifts on the diffraction pattern (plotted in  $2\theta$ ), from which these values are deduced (-0.0017 rad, -0.0033 rad for a and b respectively), are much lower than the variations of the peak widths from which  $L_{200}$  and  $L_{120}$  are calculated (-0,0083 rad and -0,013 rad respectively). For this reason, we are confident that the variations of the crystallite dimensions are not an artifact due to a change of the sizes of the crystal lattice. Note also that the peak shift related to the c direction is 7% of the peak width related to  $L_{002}$ : this supports our approximation of  $L_{002}$  constant with  $\lambda$ .

The ratio between  $L_{120}$  and  $L_{200}$  is found roughly equal to 1/3, whatever the stretching ratio. This is consistent with previous studies on materials with similar network chain densities<sup>17, 19, 37</sup>. The increase of the crystallite sizes with stretching ratio is also in agreement with studies on filled and unfilled rubbers<sup>17, 62</sup> but in disagreement with other works that report no evolution<sup>63</sup> or a decrease with the stretching ratio<sup>19,37</sup>. Originally, these discrepancies should come from the difficulty to accurately estimate the width at mid-height of the crystalline peak when the diffracted intensity is weak. To overcome this limitation, our strategy, consisted in the deconvolution of the WAXS patterns from the higher to the lower level of crystallinity. Note that even if we are confident on the accuracy of our WAXS analysis, it should be interesting, in a further work, to use the new capabilities of electron microscopy to confirm the values of the crystallite sizes, and to have more insights on their microstructure (chain folding or extended chains).

Similarly to the CI, the size of the crystallites  $L_{200}$  and  $L_{120}$ , at a given stretching ratio, are found higher upon unloading than upon loading. Note that no morphological change is observed between loading and unloading steps at any given CI. In particular, the relation between the sizes ( $L_{200}$  and  $L_{120}$ ) and CI is not modified. Similar relations are observed for the test carried out at  $\lambda_{\max} = 5.1$  (unpresented data). This suggests that the hysteresis cannot be caused by a morphological change of the crystallites during the unloading step.

From these data, a scenario for SIC is proposed: a nucleus is first created from chains portion aligned in the stretching direction ( $L_{002}$ ) and the crystallite then grows rapidly up to its final size. To set the order of magnitude,  $L_{002}$  corresponds to 22-23 isoprene mers (the distance between two isoprene units is around 4 Å) whereas the average isoprene mers number between two crosslink points in the studied NR is around 100. Since the average distance between adjacent chains is around 6 Å, the maxima values for  $L_{200}$  and  $L_{120}$  correspond to 14 stacks in the “a” direction and 5 stacks in the “b” direction.

Moreover, with the angle between the (120) and the (020) directions equal to (19°), the value of  $L_{020}$ , is approximated as  $0.94L_{120}$ . Ultimately, the average volume of the crystallites  $V_c$  becomes:

$$V_c = L_{200}L_{020}L_{002} = 0.94L_{200}L_{120}L_{002} \quad (3)$$

Under the hypothesis of crystallites with identical dimensions for a given level of stretching ratio, an average number of the crystallites per unit volume  $N$  can be deduced:

$$N = \frac{CI}{V_c} \quad (4)$$

As for the crystallinity index and lengths in the orthogonal directions, the average number of crystallites per unit volume is higher during unloading than loading for a given stretching ratio (**figure 3**).

The strong variation of the crystallites number with stretching ratio, the strain rate being slow compared to the nucleation and melting rates, suggests the existence of several crystallite populations. The only possible explanation is the presence of network chain densities heterogeneities. The effect of the average network chain density ( $\nu$ ) on the crystallite sizes is documented in literature: the higher the network chain density, the lower the crystallite sizes<sup>17, 19, 37</sup>. The limiting phenomenon for this size is however not clear. Moreover, if the chemical crosslink of the network is homogeneous, Ikeda et al.<sup>64</sup> demonstrated that the higher  $\nu$ , the lower the stretching ratio at crystallization onset ( $\lambda_c$ ). The consequences of the previous assertions on the SIC of a heterogeneously crosslinked network should be the presence of numerous crystallite populations with different sizes. Namely, when the stretching ratio reaches  $\lambda_c$ , the first population appears. The corresponding crystallite size is small because of the high local network chain density of the sample zone where SIC takes place. When the sample is stretched above  $\lambda_c$ , other regions with a lower network chain density reach the critical stretching ratio to induce SIC with crystallites of bigger sizes. Within this frame, the distribution of crystallite populations, their size and the critical stretching ratio at which they appear depend on the heterogeneity of network chain density.

Moreover, during unloading, for the samples stretched at intermediate stretching ratio 5.1, CI decreases only from 5% to 3% prior to reaching the melting curve

obtained with  $\lambda_{\max}$  equal to 6. The melting point is thus found not to depend on the maximum stretching ratio previously endured by the material. This is consistent with data reported on filled and unfilled rubbers <sup>18</sup>, suggesting that, as for the theoretical frame proposed here, the first crystallites formed during loading are also the last to melt during unloading.

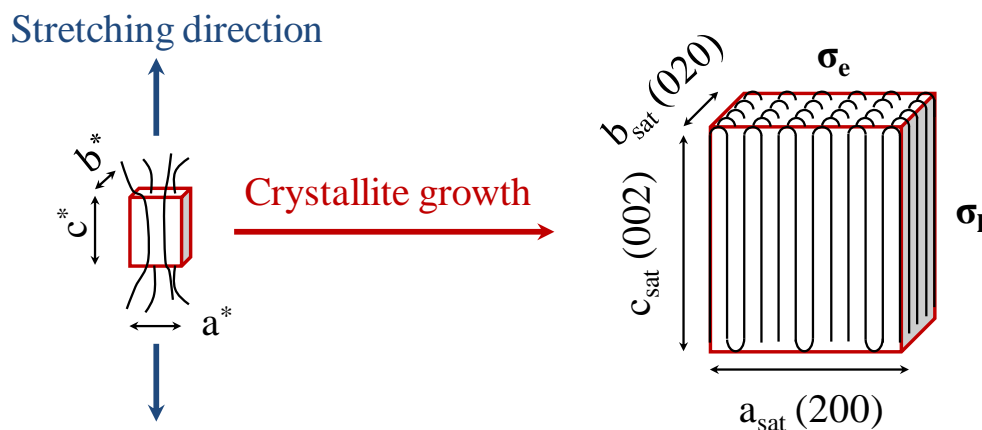
### 3.2. Thermodynamic description of strain induced crystallization

Before considering the different crystallite populations, we first present the classical theory of phase transition adapted to polymers <sup>65</sup> to describe the crystallization of NR. The description is limited to quasi-static testing conditions so that the rate of crystallization is much higher than the strain rate, and the crystals assumed to grow spontaneously (compared to the duration of the experiment) up to its maximum size in the directions orthogonal to the stretching direction, with a constant length along the stretching axis.

The free energy of formation of a crystallite  $\Delta\phi$  with a parallelepipedic shape (**figure 4**) is classically written

$$\Delta\phi = 2c_1(a_1 + b_1)\sigma + 2a_1b_1\sigma_e - a_1b_1c_1\Delta G_m(T, \lambda) \quad (5)$$

Where  $c_1$ ,  $a_1$  and  $b_1$  are the sizes of the crystallites in the directions (002), (200) and (020) respectively.  $\sigma$  and  $\sigma_e$  are the lateral and chain end surface energies.



**Figure 4.** Schematic representation of the SIC from the initial stage at which the nucleus has the necessary critical dimensions for its stability until the end of the growth process where the crystallite reaches its saturated dimension. It is assumed that the final crystallite is mainly made of folded chains and that the growth from the nucleus (star symbol) to the saturated dimension is instantaneous compared to the experimental time.

It is worth noting that the introduction of surface energy is mandatory to enable the description of the superstraining effect.  $\Delta G_m$  is the melting Gibbs free energy, which at a given stretching ratio  $\lambda$  and temperature  $T$ , can be written as follows:

$$\Delta G_m(T, \lambda) = \Delta H_{m,\lambda} - T\Delta S_{m,\lambda} \quad (6)$$

In the literature, the evolution of the crystalline lattice parameters according to  $\lambda$  was found too small to have any influence on the melting enthalpy<sup>13, 66</sup>. Consequently, as a first approximation,  $\Delta H_{m,\lambda}$  is assumed to be independent of the stretching ratio and named  $\Delta H_m$  in the following.  $\Delta S_{m,\lambda}$  is the entropy of the chains at the stretching ratio  $\lambda$  and is written:

$$\Delta S_{m,\lambda} = \Delta S_{m,1} + \Delta S_{def} \quad (7)$$

where  $\Delta S_{m,\lambda}$  is the melting entropy of the crystalline phase of an unstretched polymer and  $\Delta S_{def}$  is the entropy change caused by stretching up to  $\lambda$ .

$\Delta S_{m,1}$  is obtained from the equilibrium state between crystallized and melted chains in the undeformed state ( $\Delta G_m=0$ ) at  $T_{m,\infty}$  (equilibrium melting temperature of the infinite crystal):

$$\Delta S_{m,1} = \frac{\Delta H_m}{T_{m,\infty}} \quad (8)$$

Assuming Gaussian chains behavior for the polymer<sup>66, 67</sup>,  $\Delta S_{def}$  is written:

$$\Delta S_{def} = -\frac{\nu R}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (9)$$

where  $\nu$  (mol.cm<sup>-3</sup>) is the network chain density,  $R$  (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) the constant of ideal gases. Finally, the change of the melting Gibbs free energy of a stretched polymer is:

$$\Delta G_m(T, \lambda) = \Delta H_m \left( \frac{T_{m,\infty} - T}{T_{m,\infty}} \right) + \frac{\nu RT}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (10)$$

It is worth noting that equation 10 corresponds to the simplified expression of the Gibbs free energy developed by Flory<sup>12</sup>. According to his theory, the crystallite growth should decrease the strain energy of the remaining amorphous part of the chain. Therefore,  $\nu$  and  $\lambda$  should be affected by the increase of crystallinity. This aspect is not

taken into account in our simplified equation. The free energy of crystallization is finally written:

$$\Delta\varphi = 2c_1(a_1 + b_1)\sigma + 2a_1b_1\sigma_e - a_1b_1c_1 \left[ \Delta H_m \left( \frac{T_{m\infty} - T}{T_{m\infty}} \right) + \frac{\nu RT}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \right] \quad (11)$$

For NR,  $T_{m,\infty}$  is equal to 35.5°C<sup>68</sup>. The classical Gibbs-Thomson theory considers that thermally induced crystallites are mainly developed in the directions perpendicular to the chain end surface ( $a_1$  and  $b_1$ ) whereas the dimension  $c_1$  is small. As a result, with  $\sigma$  and  $\sigma_e$  being of the same order, it is generally assumed that  $2c_1(a_1+b_1)\sigma$  is much lower than  $2a_1b_1\sigma_e$ . From WAXS experiments, the volume of the strain induced crystallites is found to be more cubic and this assumption is not valid anymore. With the assumption of a strain rate much lower than the rate of crystallization, it can be proposed that crystallites appear when a nucleation barrier has been reached in the three principal directions. This barrier is related to the crystallites surface energy leading to the following equations:

$$\left. \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial a_1} \right|_{a_1=a^*, \lambda=\lambda_c} = \left. \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial b_1} \right|_{b_1=b^*, \lambda=\lambda_c} = \left. \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial c_1} \right|_{c_1=c^*, \lambda=\lambda_c} = 0 \quad (12)$$

$$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta G_m(T_c, \lambda_c)}, b^* = a^*, \frac{c^*}{a^*} = \frac{\sigma_e}{\sigma} \quad (13)$$

$T_c$  is the temperature of crystallization, equal to room temperature in this study. The surface energies can be estimated with use of a modified Thomas-Stavley relationship<sup>69</sup>:

$$\sigma = \alpha \Delta H_m (ed)^{1/2} \quad (14)$$

With  $\alpha \sim 0.1$  for all polymers<sup>69</sup>,  $\Delta H_m = 6.1 \times 10^7 \text{ J.m}^{-3}$ <sup>70</sup>,  $e = 0.445 \text{ nm}$  and  $d = 0.623 \text{ nm}$  ( $d$  and  $e$  correspond to the distance between two polymer chains along  $b$  and  $a$  crystallographic axis respectively). Note that  $\sigma_e$  is almost equal to twice  $\sigma$  in the case of cold crystallization of natural rubber<sup>32</sup>, i.e. for folded chains crystallites. For SIC, it seems reasonable to consider that polymer chains crystallites are first generated from a nucleus of few extended chains from which folded lamella quickly grows. Different arguments plead for such scenario:  $L_{002}$  is found stable conversely to the average lateral size of the crystallite, which vary with the stretching level. Secondly, one must recall that the chains stretching is still relatively low when crystallization occurs (the chain end to end distance is only multiplied by a factor of four so that the chains are far from being totally aligned). Finally, the morphology of the strain-induced

crystallites is assumed to be mainly of folded chains type, similar to cold crystallization morphology. Consequently, the  $\sigma_e/\sigma$  ratio is kept equal to 2 and from the Thomas-Stavley relationship,  $\sigma$  is equal to  $0.33 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$  and  $\sigma_e$  to  $0.66 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$ .

During unloading, it is also assumed that before their melting, the crystallites keep their final dimensions (so-called saturated dimensions  $a_{\text{sat}}$ ,  $b_{\text{sat}}$  and  $c_{\text{sat}}$ ). The question that arises is the reason for this limited growth. According to Flory (growth model), the crystallite growth is possibly due to a mechanical relaxation of the remaining amorphous part of the chains. Thermodynamically, crystallization can occur because the energy balance is favorable (lower entropic energy). At higher stretching level, a larger number of mers are included into the crystallite. This tends to strongly attenuate the mechanical relaxation and thus explains why crystallite growth is finally stopped. The crystallite growth might also be limited by the presence of crosslinks surrounding the crystallites, because of the topological constraint they create <sup>71</sup>. Indeed, during crystallization, crosslinks and entanglements originally in the crystallizing phase are gradually repulsed out of the crystallites and accumulated in the crystallite neighborhood. Theoretically, this can be pictured by an increase of the surface energy, and therefore must be accounted for in the equation of the crystallization free energy. Such a development is proposed by Hoffman in his work related to flow induced crystallization in polyethylene systems <sup>72</sup>. Another hypothesis is to consider that this phenomenon does not change the global thermodynamic equilibrium description. This second option is preferred.

Finally, within the proposed framework, the description of strain induced crystallization is very similar to the one of thermal induced crystallization and the reason for a limited size of the crystallite is not included in the thermodynamic equations. The limiting conditions for the melting of the crystallites are reached when the amorphous and crystalline phases are in equilibrium, i.e. when the free energy of crystallization is equal to zero:

$$\Delta\varphi)_{a_{\text{sat}}, b_{\text{sat}}, c_{\text{sat}}, \lambda_m, T_m} = 0 \quad (15)$$

Finally, the change of the melting Gibbs free energy of a stretched polymer can be deduced using equation 15, and the values of  $a_{\text{sat}}$ ,  $b_{\text{sat}}$  and  $c_{\text{sat}}$  determined experimentally:

$$a_{\text{sat}} = \frac{8\sigma}{\Delta G_m(\lambda_m, T_m) - \frac{2\sigma_e}{c_{\text{sat}}}}, b_{\text{sat}} = \frac{a_{\text{sat}}}{3}, c_{\text{sat}} = L_{002} \quad (16)$$

The relation between  $b_{\text{sat}}$  and  $a_{\text{sat}}$  is an a-priori assumption which is justified by the experiments described above. Equation 16 predicts that for a fixed melting stretching ratio  $\lambda_m$ , high enough to neglect the contribution of the enthalpy term and the chain end surface energy term, the saturation radius  $a_{\text{sat}}$  should be proportional



to the inverse of the network chain density  $\nu$ . In other words, it should be proportional to the average number of monomers between crosslinks  $N = \rho / M_0 \nu$  with  $M_0 = 64 \text{ g.mol}^{-1}$  the molecular weight of a monomer.

The previous thermodynamic development can describe SIC of a rubber with a homogeneous network chain density  $\nu$  and therefore a unique crystallite size. In the following paragraph, we propose to extend this description to analyze SIC in rubber in which the network is heterogeneous.

### 3.3. Determination of crystallite populations

As already evoked in the previous sections, it has been widely shown that NR crosslink density is heterogeneous. Thermoporosimetry presented in appendix and data reported in the literature strongly support this idea. The evolution of the average number of crystallites legitimates the use of several crystallite populations of different sizes to describe SIC of NR. Each population is associated to a specific network chain density. It is characterized by a stretching ratio at crystallization onset  $\lambda_{c,i}$ , a melting stretching ratio  $\lambda_{m,i}$ , a critical and a saturated radius,  $a^*_i$  and  $a_{\text{sat},i}$  respectively. It must be recalled here the empiric relation between the average lateral crystallite sizes:  $L_{120} = 1/3L_{200}$ . We assume the same relation for each crystallite population, i.e.  $b_{\text{sat},i} = 1/3a_{\text{sat},i}$ . Because  $L_{002}$  does not significantly vary during the mechanical cycle, the values  $c_{\text{sat},i}$  of the different populations are all assumed equal to  $L_{002} = 85 \text{ \AA}$ . Even if the strain rate chosen for our experiments is sufficiently low to significantly avoid delay of crystallization, nucleation and growth are intrinsically kinetic phenomena. Conversely, melting seems poorly strain rate dependent as recently shown by Brüning<sup>55</sup>. Consequently, we propose that the melting profile should be *a priori* the most adapted curve for a thermodynamic description of SIC.

The distribution of the population is obtained thanks to a discretization of the melting curves giving the crystallinity and the length of the crystallites  $L_{200}$  as a function of the stretching ratio during unloading (filled data points in **figure 1** and **figure 2**). The discretization of the sizes  $L_{120}$  is a hard task because of its low values. They are deduced from the discretized values of  $L_{200}$  by applying the factor  $1/3$ , as previously discussed. The stretching ratio increment  $\Delta\lambda_m$  is chosen equal to  $0.3$  so that the melting curves of **figure 1** can be described by  $9$  populations. The discretization procedure also assumes that the local stretching ratio of the chains involved in the population  $i$  is equal to the macroscopic deformation  $\lambda_{c,i}$ . mechanically, this means a parallel combination of these populations, i.e. a co-continuous arrangement. A serial/parallel model is probably more appropriate, but is not developed in the present paper in order to keep a simple analytical approach.

The crystallite characteristic extracted from WAXS measurements are necessarily averaged, as discussed above.  $CI_i$ ,  $N_i$  and  $V_i$  are the values of  $CI$ ,  $N$  and  $V$  related to a given population  $i$ . Such values are incrementally deduced from the knowledge of the characteristics of the population  $i-1$ :

$$CI_i = CI - \sum_{j=1}^{i-1} CI_j \quad ; i > 1 \quad (17)$$

$$N_i = N - \sum_{j=1}^{i-1} N_j \quad ; i > 1 \quad (18)$$

$$V_i = \frac{CI_i}{N_i} \quad (19)$$

The most thermodynamically stable population is the first formed during loading (i.e. the first to reach the necessary superstraining state) and the last to melt during unloading. Its crystalline fraction corresponds to the experimentally measured CI and its size corresponds to the size measured by WAXS. This, in turn, enables to deduce the volume  $V_1$  of the crystallites and therefore their number  $N_1$ .  $v_1$  involved in the considered population can be deduced from:

$$v_i = \frac{\frac{16\sigma}{a_{sat,i}} + \frac{4\sigma_e}{c_{sat,i}} + \frac{2\Delta H_m \Delta T}{T_{m,\infty}}}{RT \left( \lambda_{m,i}^2 + \frac{2}{\lambda_{m,i}} - 3 \right)} \quad (20)$$

The elastically effective network chain density  $v_i$  is related to chemical crosslinks but also trapped entanglements. Because of the slow strain rate used in our study, it is reasonable to neglect the contribution of the free entanglements in the SIC process.  $M_i$  is thus defined as the molecular weight between chemical crosslinks and trapped entanglements:

$$M_i = \frac{\rho}{v_i} \quad (21)$$

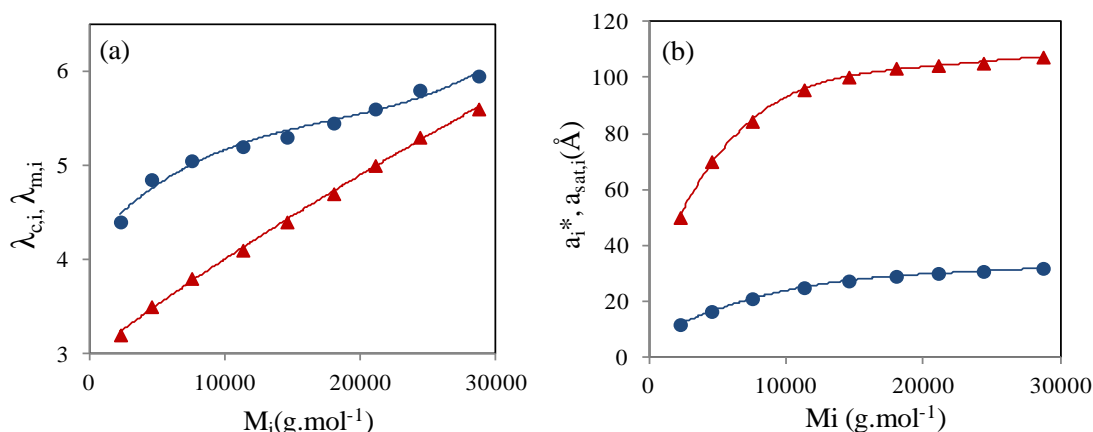
With  $\rho = 0.92 \text{ g.cm}^{-3}$ . From the knowledge of  $v_i$  and  $\lambda_i$ , a critical radius  $a_i^*$  can be deduced:

$$a_i^* = \frac{4\sigma}{\Delta G_m(T_{c,i}, \lambda_{c,i}, v_i)} \quad (22)$$

Parameters deduced from the above calculations are plotted against the molecular weight  $M_i$  of each population in **figure 5a** and **figure 5b**.  $\lambda_{c,i}$  and  $\lambda_{m,i}$  increase with  $M_i$ . The first crystallites that appear are made of short chains. The crystallites made of long chains crystallize at larger  $\lambda_{c,i}$ , are the largest, thermodynamically less stable, and melt first during unloading. Note that this is the opposite of what is generally observed in thermal crystallization, where the smallest crystallites melt first.

**Figure 5b** also shows that the critical radius  $a_1^*$  increases with the molecular weight. The smallest one (first crystallite size population) is found equal to 12 Å. From equation 13,  $b_1^*$  is equal to 12 Å and  $c_1^*$  to 24 Å. Within the theoretical frame used here, strain induced crystallization of natural rubber is initiated from nucleus whose size is in the range of the crystal lattice. This is in agreement with previous works related to thermally generated crystallites of natural rubber <sup>71, 73</sup>. In addition, the molecular weight  $M_i$  of the elastically effective network chains involved in the first crystallites population is around 2200 g.mol<sup>-1</sup>. This value is 3 times lower than the average molecular weight of the elastically effective network chains deduced from swelling ( $M \approx 6500$  g.mol<sup>-1</sup>).

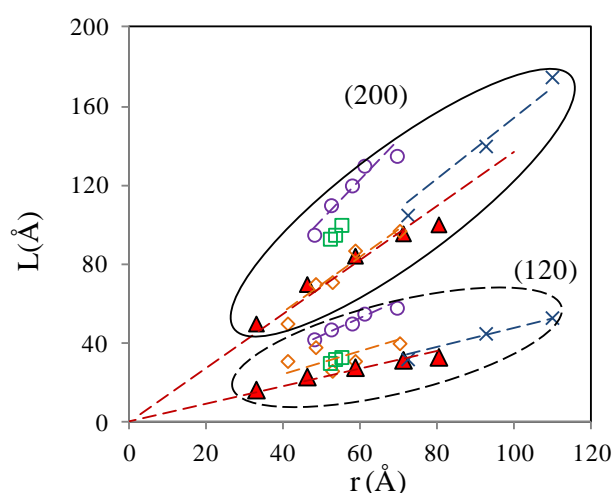
The calculated saturated radius  $a_{sat,i}$  increases with  $M_i$ . As discussed above (see equation 16), this result is almost intuitive considering a homogeneous network. In the model, this saturation radius is experimentally related to both melting stretching ratio and network chain density. It increases with increase of the first parameter but decreases with the second one. The variations of  $\lambda_{m,i}^2$  (for  $\lambda_m$  varying from 3.2 to 5.6) are weaker than the ones of the density  $\nu_i$  (from 2200 to 27000 g.mol<sup>-1</sup> in molecular weight units). Hence, the network chain density is finally the predominant parameter that controls both the nucleation and the size of the crystallites.



**Figure 5.** (a) Crystallization stretching ratio (circles) and melting stretching ratio (triangles) of the populations versus their molecular weight. (b) Critical radius (circles) and saturation radius (triangles) of each population involved in the SIC as a function of the corresponding molecular weight. Lines are guides for the eyes.

The values of  $a_{sat,i}$  and  $b_{sat,i}$  for the five first populations (i.e. before the saturation of the values  $a_{sat}$ , cf. **figure 5b**) are now plotted as a function of the distance between crosslinks  $r_1$ . Following Trabelsi et al. <sup>37</sup>, the  $r_1$  value for unstretched chains can be deduced from the relation  $r_1 = 0.8(\rho/\nu_i)^{1/2}$ , with  $\rho$  the rubber density (in g.mol<sup>-1</sup>). A

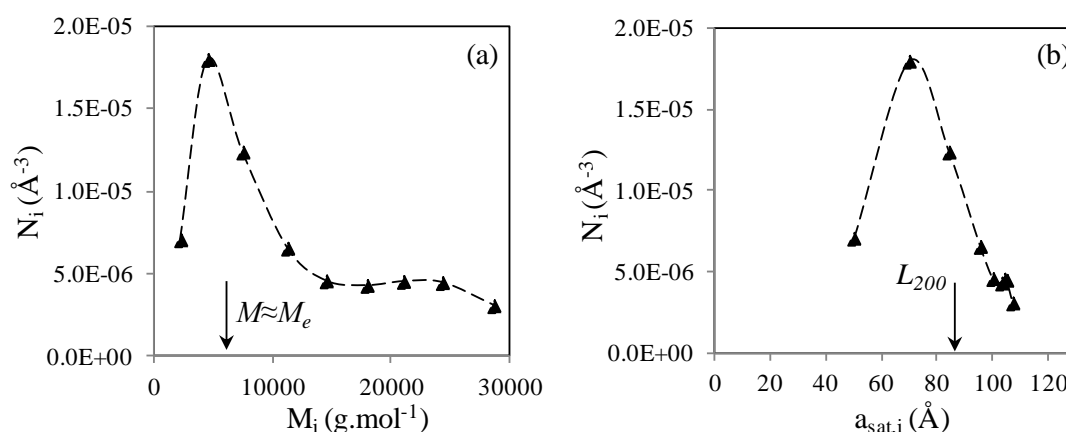
linear evolution is found between the saturation sizes and  $r_i$  (see **figure 6**). The average sizes of the crystallites reported in the literature are added to the plot. For all these works, SIC is analyzed during cyclic deformation at RT performed in the same range of strain rate as the one of our. The extracted values of average crystallite sizes in the directions (200) and (120) are all measured at the maximum stretching ratio of the loading. Besides, the average network chain densities of the samples tested have been estimated thanks to swelling in toluene and from the Flory—Rehner equation, similarly to the protocol followed in our study. As shown in **figure 6**, linear evolutions are found with slopes varying from 1.39 to 2.04 for  $L_{200}$  and from 0.48 to 0.87 for  $L_{120}$ . The data are in good agreement with our model prediction, suggesting that the crystallite sizes and network chain densities distributions are realistic as they cover the range of average values from literature. The present methodology has also been successfully applied to other vulcanized rubbers with different average network chain densities and again shows very similar correlations between the size of the crystallites and the distance between nodes (linear fit with similar slope factors, with a very close distribution for all samples).



**Figure 6.** Crystallite size populations  $a_{\text{sat},i}$  (200) and  $b_{\text{sat},i}$  (120) versus distance between crosslinks  $r_i$  deduced from the model (filled symbols). Average crystallite sizes  $L_{200}$  and  $L_{120}$  versus the average distance between crosslinks from the literature: ref. 37 (cross symbols), ref. 19 (circle symbols), ref. 17 (square symbols). Average values measured at  $\lambda = 6$  and RT from own NR samples (including the NR tested in the present study) are also added (diamond symbols).

$N_i$  is now plotted as a function of the molecular weight  $M_i$  (**figure 7a**) and as a function of the crystallite size (**figure 7b**). Both distributions are centered on the very first populations. Despite their small sizes, the large number of crystallites in the first populations suggests that the smallest crystallites are finally the main contributors to SIC. The distribution broadens at higher molecular weight. The large molecular weight of the last populations, up to 4 times higher than the average molecular weight  $M$  deduced from swelling measurements ( $6500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), suggests that the network density distribution is highly broad. This observation is in agreement with thermoporosimetry experiment (refer to **figure A1** in the appendix).

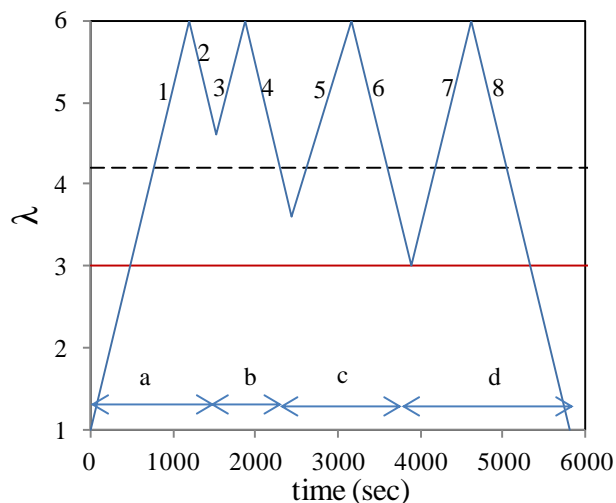
Using the parameters deduced from the experimental data with a maximum stretching ratio of 6, the CI- $\lambda$  curve for cycle with a maximum stretching ratio of 5.1 is calculated and plotted on **figure 1**. Obviously, the stretching part is superimposed to the experimental data since these ones are superimposed to the data obtained with  $\lambda_{\max}$  equal to 6. For the melting curve, the model however predicts a plateau while the experimental data show a slight decrease of CI before it reaches the reference melting curve. This slight discrepancy has likely its origin in the strong assumptions of the model. Each crystallite population is assumed to be stabilized at its maximum value, and this saturated size is assumed to be independent of the stretching level, until the stretching ratio below which it can melt is reached. Nevertheless, the maximum stretching ratio might influence the global final size distribution of the crystallite, at least for the largest populations.



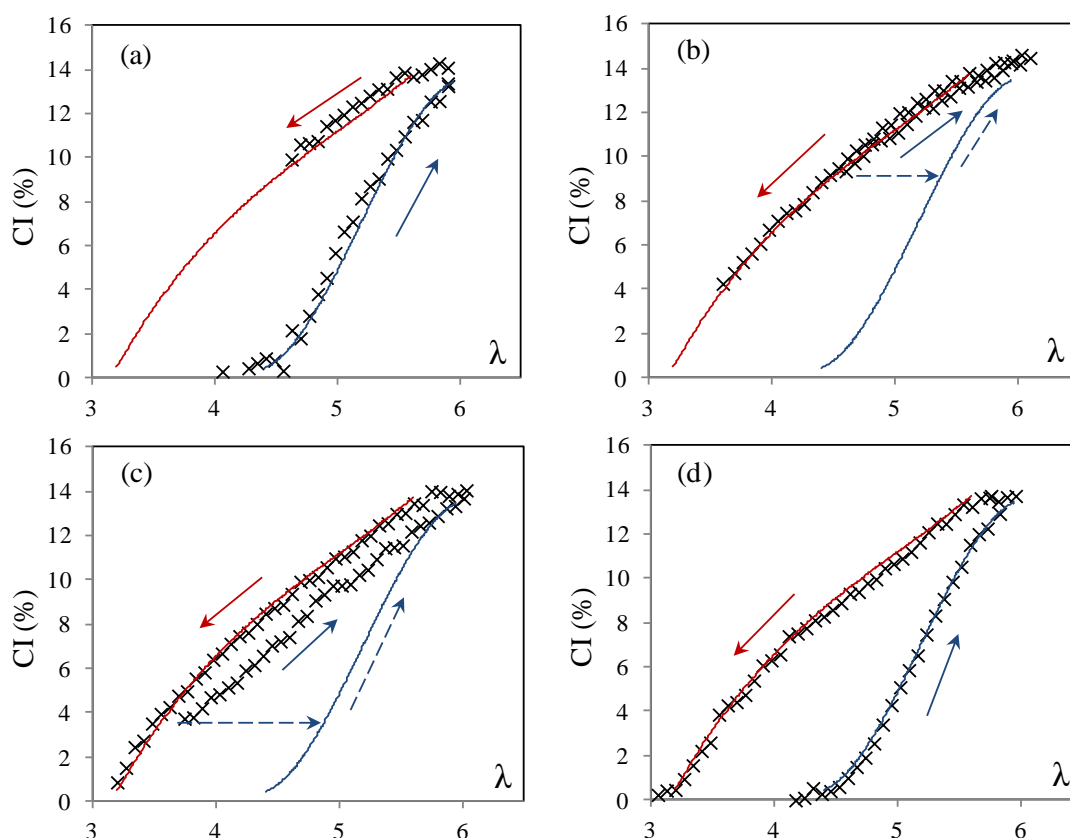
**Figure 7.** (a) Distribution of the molecular weight  $M_i$  and (b) Distribution of the crystallite size populations  $a_{\text{sat},i}$  involved in SIC. The arrow indicate the values of the average molecular weight between nodes  $M$  (7a) and the average saturated size  $L_{200}$  (7b) at the maximum stretching ratio  $\lambda = 6$ . Y axis indicates the number density of crystallites of each population estimated from equation 18.

### 3.4. Cyclic deformation from different prestretched states

A NR sample is now cyclically deformed several times up to the same final stretching ratio  $\lambda_{\max}$  equal to 6. The test is carried out at room temperature and slow strain rate. The specificity of this test is that the minimum stretching ratio reached during unloading progressively decreases with the cycle number. The mechanical history of this test is summarized in **figure 8**.



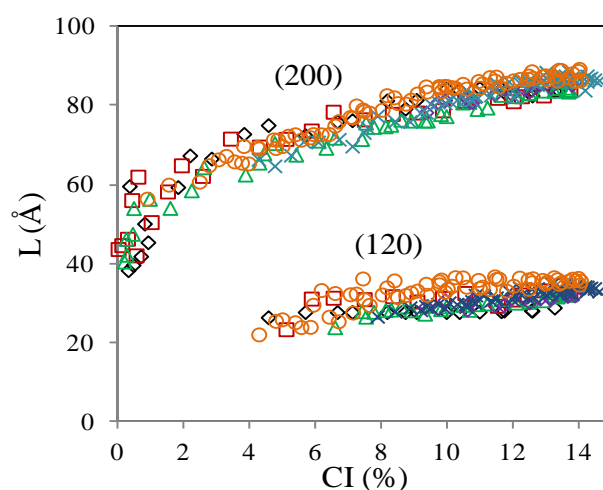
**Figure 8.** Stretching ratio as a function of the experimental time. The test is made of four cyclic deformations (a, b, c and d). The maximum stretching ratio is  $\lambda = 6$  and the minimum stretching ratio progressively decreases from  $\lambda_{\min} = 4.6$  to  $\lambda_{\min} = 1$ . Successive loading and unloading phases are numbered from 1 to 8.



**Figure 9.** Cyclic deformation after various pre-stretching. Figures a-d correspond to cycles a-d as defined in figure 8. Experimental data are given in cross symbols. The continuous lines give the shape of the CI curve used for the model (refer to figure 1). Continuous arrows indicate the direction of the cycles and dotted arrows the way that should be followed by prediction of the model.

**Figure 9** presents the evolution of CI during the different cycles (a-d). For the first cycle in the pre-stretched state (so-called cycle b), the cyclic deformation only exhibits weak crystallinity hysteresis. A higher hysteresis is found for cycle c. At the end of the cycle c, all the crystallites have melted and the crystallinity exhibits the classical hysteresis (cycle d). Note that all the melting curves are superimposed to the one obtained with the unique cycle presented in the previous parts. This result shows that no cumulative effect is observed on CI by addition of cycles carried out above the melting stretching ratio  $\lambda_m$ . In particular, if the final stretching ratio reached during such cycles does not exceed the maximum stretching ratio of 6, pre-stretching the sample does not affect the shape of the melting curve. Consequently it supports the choice of the initial melting curve, as a reference for the discretization of the crystallite populations.

Average size of the crystallites is also studied (**figure 10**). The relation between CI and the average size of the crystallites in the three main directions is independent of the different cycles and exhibits a unique curve. Thus the application of various pre-stretching has no influence on the strain induced crystallization measured at the maximum stretching ratio (with the slow strain rate used for these experiments): the crystallite populations successively melt and re-crystallize to finally provide the same crystalline state at the maximum stretching ratio. The model would predict that the populations melted during partial unloading should only re-nucleate if the critical stretching ratio is reached again during loading. Consequently, within this scenario, plateaux should have been observed for loading phases of cycles b and c (namely phases 3 and 5), as illustrated by dotted arrows on **figure 9**. Within the frame of the model the only explanation is the following: if the macromolecules have not totally relaxed during unloading (this is likely since the material is still stretched), re-nucleation can be eased, suggesting a memory effect of the chains alignment.



**Figure 10.**  $L_{200}$  and  $L_{120}$  as a function of CI for the different cycles: a (diamond symbols), b (cross symbols), c (circle symbols) and d (square symbols).

These new results emphasize the necessity to pursue experimental investigations in order to better understand and describe SIC of NR. From an experimental point of view, it also shows that the crystallinity index during a fatigue test can be estimated

from the melting curve alone, as far as the minimum stretching ratio is not too close from the one needed for a complete melting.

## 4. Conclusion

From the observation of in-situ wide angle X-rays scattering (WAXS) performed during a cyclic test at slow strain rate, a scenario for strain induced crystallization (SIC) of natural rubber (NR) is proposed. The presence of different crystallite populations related to different network chain densities in the material is assumed. The crystallization is thought to be the result of the progressive nucleation and instantaneous growth of these populations. Following these ideas, a model is developed to describe both the crystallization and the melting curves (i.e. the crystallinity index and the crystallite size as a function of the stretching ratio). From this description, the size of the crystallite populations increases and the network chain density associated to them decreases when the stretching ratio increases. Additional original cyclic experiments performed above  $\lambda_m$  also evidence that, even after their melting, the chains of the crystallites keep the memory of their alignment (as far as the stretching ratio has not been decreased down to  $\lambda_m$ ) and ease the re-nucleation process during reloading.

## 5. Acknowledgements

The authors are indebted to the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) and the local contact Dr. C. Rochas for providing the necessary beamline time and technical assistance in the experiments on the D2AM line.

## 6. Appendix

### *Thermoporosimetry*

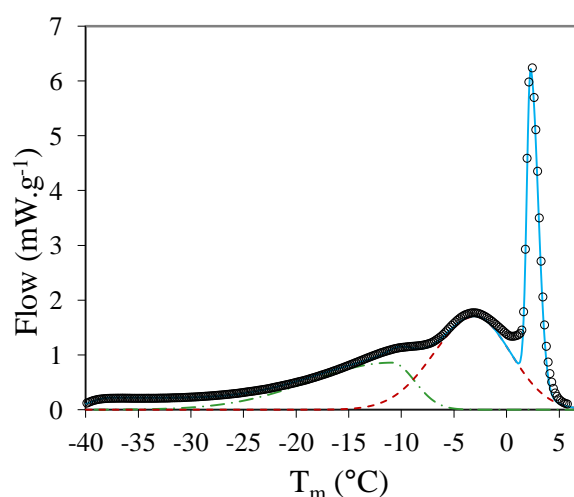
Thermoporosimetry is based on the fact that solvent molecules constrained to small volumes form only relatively small crystallites upon crystallization and therefore exhibit lower melting temperatures than the infinite crystal. The resulting melting depression can be predicted by the Gibbs-Thomson equation:

$$\Delta T_m = \frac{A\sigma_{sl}T_{m,s,\infty}}{d\Delta H_m} \tag{A1}$$

$\Delta T_m = T_m - T_{m,\infty}$  with  $T_{m,s,\infty}$  the melting temperature of free solvent (considered as infinite crystal).  $A$  is a geometrical parameter,  $\sigma_{sl}$  the solid-liquid interface energy,  $d$  the pore diameter and  $\Delta H_m$  the specific melting enthalpy of the solvent. Broad distributions of cavity sizes should give rise to broad distributions of crystallites sizes and thus crystallites melting points.



Samples are put into a solvent (cyclohexane) during 3 days in order to reach the swelling equilibrium. They are then extracted and put into an aluminium crucible. The melting behaviour of the solvent in the samples is studied using a Perkin Elmer Pyris diamond DSC (Differential Scanning calorimetry). First, the sample is cooled down to  $-50^{\circ}\text{C}$  at  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  followed by an isothermal step at  $-50^{\circ}\text{C}$  for 2 min. Finally, the sample is heated at  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  up to  $+30^{\circ}\text{C}$ . The melting curve is given in **figure A1**. The first peaks that appear during heating correspond to the melting of the cyclohexane entrapped in the network. The last peak (around  $3^{\circ}\text{C}$ ) corresponds to the melting point of free cyclohexane (i.e. in excess). Melting peaks are deconvoluted by use of asymmetric Lorentzian functions. After removing of free solvent, the signal is normalized by the swollen weight. The broad distribution of the melting temperature certainly attests for the large distribution of the chain length.



**Figure A1.** Melting curve of NR sample normalized by the weight of the sample. Melting peaks deconvoluted with Lorentzian functions (dotted lines for peaks of the cyclohexane entrapped in the network and solid line for free cyclohexane).

### *Variation of the crystal lattice dimensions during loading*

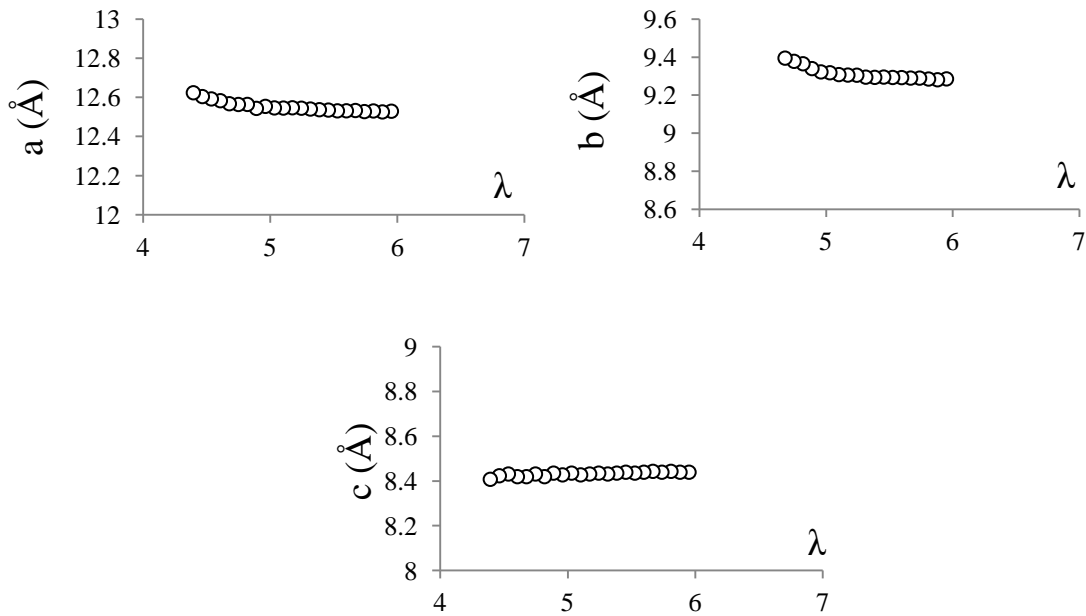
The distance  $d_{hkl}$  between the planes of the crystal lattice is estimated from the Bragg law:

$$n\lambda_w = 2d_{hkl}\sin\theta_c \quad (\text{A2})$$

With  $n$  an integer.  $\theta_c$  is experimentally measured and is equal to the half of the Bragg angle value at the maximum height of a given crystalline peak. The dimension of the crystal lattice ( $a_1$ ,  $b_1$  and  $c_1$ ) can be deduced from the following relation:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{b_1^2} + \frac{l^2}{c_1^2}}} \quad (\text{A3})$$

$a_1$  (001) and  $c_1$  (100) are directly deduced from equation A3:  $d_{002} = c_1/2$  and  $d_{200} = a_1/2$ . From the knowledge of  $a_1$  and  $c_1$ ,  $b_1$  is then deduced:  $b = 2/\sqrt{\frac{1}{d_{120}^2} - \frac{1}{a^2}}$ . **Figure A2** shows the evolution of the crystal lattice dimensions during loading at slow strain rate.



**Figure A2.** Lattice parameter as a function of the stretching ratio (estimated from the corresponding peaks position).

## 7. Complementary results

### *Compatibility of the model with scattering pattern analysis*

The average size of the crystallites is deduced by the use of the Debye-Scherrer relation (refer to equation 2). However this classical analysis of the scattering pattern cannot permit to directly identify the different crystallites populations. The concordance between the estimate of the crystallites size on the simple analysis of the average signal or through the model becomes questionable particularly when the distribution of the populations is the broadest, i.e. at high stretching ratios.

We thus aim to check if there is no mismatch between the model output and the scattering pattern. Each crystallite size population is assumed to be represented by a

Lorentzian function centred on a unique Bragg angle value  $2\theta_c$  and a maximum height  $h_i$  and a width at the half maximum  $\beta_{1/2,i}$ :

$$L_i(2\theta) = \frac{h_i}{1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_c}{2\beta_{1/2,i}}\right)^2} \quad (C1)$$

In this paper, the crystallinity index has been deduced from the variations of the scattering intensity of the amorphous phase (equation 1). When normalized (here by the value  $A_0$ ), the crystallinity index can also be directly correlated to the evolution of the area of a chosen crystalline peaks (here  $L_{200}$  is considered):

$$CI = \frac{A_c}{A_0} = \frac{\int L(2\theta)}{A_0} = \frac{\pi h \beta_{1/2}}{A_0} \quad (C2)$$

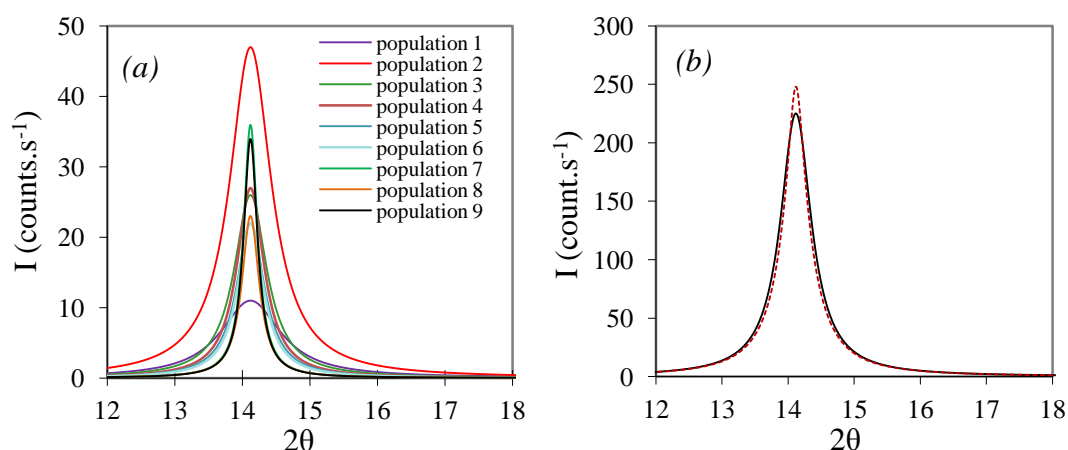
With  $h$  the maximum height and  $\beta_{1/2}$  the width at the half maximum of the crystalline peak (200). The crystalline fraction associated to each population is then given by:

$$\Delta CI_i = \frac{\pi h_i \beta_{1/2,i}}{A_i} \quad (C3)$$

the sum of  $A_i$  values gives  $A_0$ . The final crystalline fraction  $CI$  is estimated by the summation of the normalized peak areas  $\Delta CI_i$  leading to the following relation:

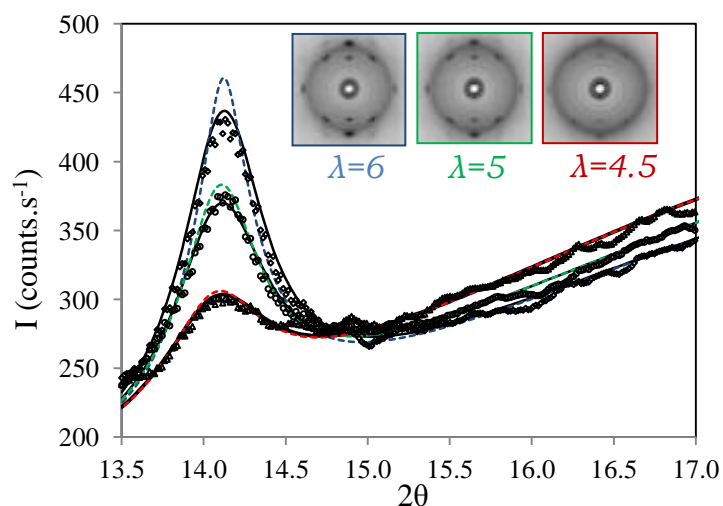
$$\frac{h \beta_{1/2}}{A_0} = \sum \frac{h_i \beta_{1/2,i}}{A_i} \quad (C4)$$

**Figure C1a** shows the Lorentzian functions used to model the crystallinity associated to each population. In **figure C1b** we plot the sum of these signals as well as the unique function used to determine the average crystallite size. Practically, we reconstruct from the model the WAXS signal obtained at the maximum stretching ratio (all crystallite populations have nucleated). The good agreements between the classical fit and the fit deduced from the distribution of the populations suggests that the model is realistic. Furthermore, this is consistent with the fact that the distribution of the crystallites size is not so broad.



**Figure C1.** (a) Lorentzian functions for all crystallites populations corresponding to the peak (200) and (b) Comparison between a unique Lorentzian function (classical fit) and curve resulting from the summation of the signal of each population.

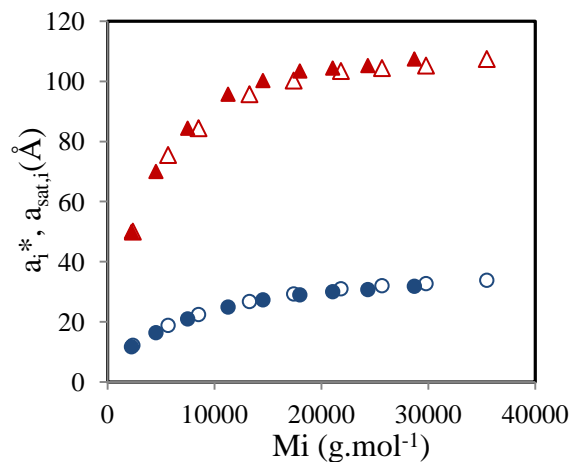
**Figure C2** shows the profile evolution of the  $L_{200}$  size in the Bragg angle direction (here amorphous halo is not subtracted) for the previous stretching ratio tested and also for  $\lambda = 4.5$  and  $\lambda = 5$ . Whatever the stretching ratio tested fits reconstructed from the model are found in good agreement with the classical fit and experimental data. It is finally pointed out here that the methodology presented in this paper is a potential way to estimate the distribution of the crystallite sizes involved in SIC. Such information is impossible to extract from the single observation of the diffraction pattern.



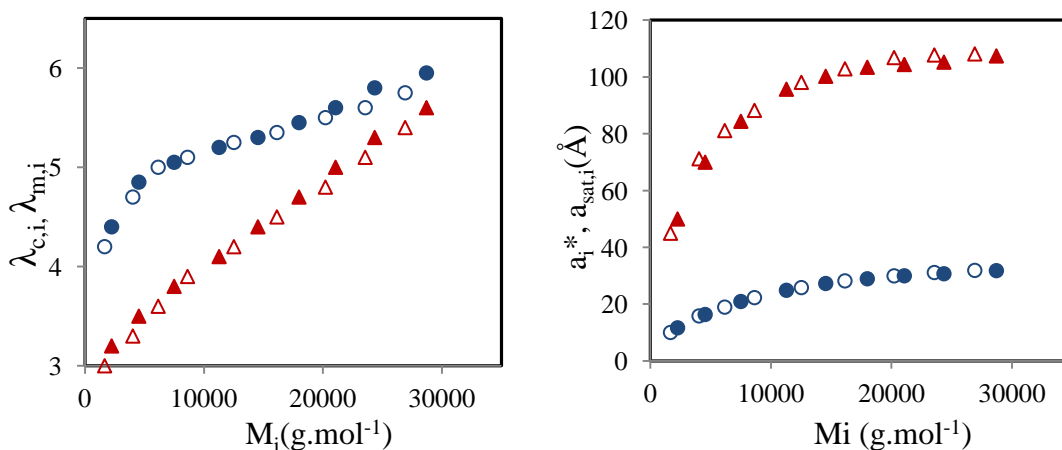
**Figure C2.** Fit of the peak (200) by use of a unique Lorentzian function (solid lines) and from use of the model (dotted lines) for different stretching ratios ( $\lambda = 4.5$ ,  $\lambda = 5$  and  $\lambda = 6$ ) reached during stretching.

### Dependence of the model on the chosen parameters

In **figure C3** and **figure C4**, we present some tests performed with different values of  $L_{002}$ ,  $\lambda_{c,i}$  and  $\lambda_{m,i}$  than the ones used in the paper. Concerning the possible error of the measured  $L_{002}$ , with a different value of  $L_{002}$ , it does not significantly modify the shape of the curves (**figure C3**). In **figure C4**, we shifted all the stretching ratios  $\lambda_{c,i}$  and  $\lambda_{m,i}$  of a value equal to 0.2. Logically, the molecular weights are shifted to higher values but again it does not change the shape of the curves. We also tested a smaller discretization interval  $\Delta\lambda$ , and again the graphs remain the same (data not shown).



**Figure C3.** Data presented in the paper, i.e. with  $c_{\text{sat}} = L_{002} = 85 \text{ \AA}$  (filled symbols) and test with  $c_{\text{sat}} = L_{002} = 100 \text{ \AA}$  (open symbols).



**Figure C4.** Data presented in the paper (filled symbols), and data calculated by decreasing the parameters  $\lambda_{c,i}$  and  $\lambda_{m,i}$  of a value equal to 0.2.

## 8. References

1. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **35** (27), 10054-10061 (2002).
2. J. B. Le Cam and E. Toussaint, *Macromolecules* **43** (10), 4708-4714 (2010).
3. P. Rublon, B. Huneau, N. Saintier, S. Beurrot, A. Leygue, E. Verron, C. Mocuta, D. Thiaudiere and D. Berghezan, *J. Synchron. Radiat.* **20**, 105-109 (2013).
4. K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth and G. Heinrich, *Polymer* **54** (22), 6200-6205 (2013).
5. P. Rublon, B. Huneau, E. Verron, N. Saintier, S. Beurrot, A. Leygue, C. Mocuta, D. Thiaudiere and D. Berghezan, *Engineering Fracture Mechanics* **123**, 59-69 (2014).
6. S. Beurrot-Borgarino, B. Huneau, E. Verron and P. Rublon, *Int. J. Fatigue* **47**, 1-7 (2013).
7. N. Saintier, G. Cailletaud and R. Piques, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **528** (3), 1078-1086 (2011).
8. L. Munoz, L. Vanel, O. Sanseau, P. Sotta, D. Long, L. Guy and L. Odoni, *Key Engineering Materials* **1382** (488), 666 (2011).
9. J. R. Katz, *Naturwissenschaften* **13**, 410-416 (1925).
10. G. S. Y. Yeh and K. Z. Hong, *Polym. Eng. Sci.* **19** (6), 395-400 (1979).
11. R. J. Gaylord and D. J. Lohse, *Polym. Eng. Sci.* **16** (3), 163-167 (1976).
12. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **15** (6), 397-408 (1947).
13. T. Alfrey and H. Mark, *J. Phys. Chem.* **46** (1), 112-118 (1942).
14. E. A. Poshtan, R. Dargazany and M. Itskov, *PAMM* **11** (1), 423-424 (2011).
15. M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki and B. S. Hsiao, *Polym. J.* **42** (6), 474-481 (2010).
16. Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka and S. Kohjiya, *Macromolecules* **41** (15), 5876-5884 (2008).
17. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
18. P. A. Albouy, J. Marchal and J. Rault, *Eur. Phys. J. E* **17** (3), 247-259 (2005).
19. M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **37** (9), 3299-3309 (2004).
20. S. Toki, I. Sics, S. F. Ran, L. Z. Liu and B. S. Hsiao, *Polymer* **44** (19), 6003-6011 (2003).
21. I. S. Choi and C. M. Roland, *Rubber Chem. Technol.* **70** (2), 202-210 (1997).
22. G. S. Y. Yeh, *Polym. Eng. Sci.* **16** (3), 138-144 (1976).
23. D. Luch and G. S. Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B 7** (1), 121-155 (1973).
24. B. Huneau, *Rubber Chem. Technol.* **84** (3), 425-452 (2011).
25. M. Tosaka, *Polym. J.* **39** (12), 1207-1220 (2007).
26. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, *Polymer* **54** (11), 2727-2736 (2013).
27. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, *Polymer* **54** (11), 2717-2726 (2013).
28. J. C. Mitchell and D. J. Meier, *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **6** (10PA), 1689-& (1968).
29. D. Goritz and R. Grassler, *Rubber Chem. Technol.* **60** (2), 217-226 (1987).
30. Y. Miyamoto, H. Yamao and K. Sekimoto, *Macromolecules* **36** (17), 6462-6471 (2003).
31. G. S. Y. Yeh, *Polym. Eng. Sci.* **16** (3), 145-151 (1976).
32. B. C. Edwards, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **13** (7), 1387-1405 (1975).
33. D. Luch and G. S. Y. Yeh, *J. Appl. Phys.* **43** (11), 4326-4338 (1972).
34. E. H. Andrews, *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **4** (4PA2), 668-& (1966).
35. M. Tsuji, T. Shimizu and S. Kohjiya, *Polym. J.* **31** (9), 784-789 (1999).

36. S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, M. Tosaka, S. Poompradub, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Macromolecules* **38** (16), 7064-7073 (2005).
37. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (20), 7624-7639 (2003).
38. S. Toki, T. Fujimaki and M. Okuyama, *Polymer* **41** (14), 5423-5429 (2000).
39. I. Rao and K. Rajagopal, *International Journal of Solids and Structures* **38** (6), 1149-1167 (2001).
40. T. Suzuki, N. Osaka, H. Endo, M. Shibayama, Y. Ikeda, H. Asai, N. Higashitani, Y. Kokubo and S. Kohjiya, *Macromolecules* **43** (3), 1556-1563 (2010).
41. Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo and S. Kohjiya, *Macromolecules* **42** (7), 2741-2748 (2009).
42. S. Toki and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **36** (16), 5915-5917 (2003).
43. A. Vieyres, R. Pérez-Aparicio, P.-A. Albouy, O. Sanseau, K. Saalwächter, D. R. Long and P. Sotta, *Macromolecules* **46** (3), 889-899 (2013).
44. J. L. Valentin, P. Posadas, A. Fernandez-Torres, M. A. Malmierca, L. Gonzalez, W. Chasse and K. Saalwachter, *Macromolecules* **43** (9), 4210-4222 (2010).
45. Q. Qin and G. B. McKenna, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **44** (24), 3475-3486 (2006).
46. M. Tosaka, *Macromolecules* **42** (16), 6166-6174 (2009).
47. Rauline, R. U.S. Patent 5, 227, 425, Michelin (1993).
48. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11** (11), 521-526 (1943).
49. G. R. Mitchell, *Polymer* **25** (11), 1562-1572 (1984).
50. S. Trabelsi, Thesis, Paris 11, Orsay, France (2002).
51. J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein and P. A. Albouy, *Eur. Phys. J. E* **21** (3), 243-261 (2006).
52. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, J. Ferreira, E. Munch and C. Rochas, *Polymer* **53** (13), 2540-2543 (2012) (Chapitre 7 du présent manuscrit).
53. P. A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau and P. Sotta, *Polymer* **53** (15), 3313-3324 (2012).
54. M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda and N. Ohta, *Polymer* **53** (3), 864-872 (2012).
55. K. Bruning, K. Schneider, S. V. Roth and G. Heinrich, *Macromolecules* **45** (19), 7914-7919 (2012).
56. C. W. Bunn, *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.* **180** (A980), 0040-0066 (1942).
57. S. Nyburg, *Acta Crystallographica* **7** (5), 385-392 (1954).
58. E. Benedetti, P. Corradini and C. Pedone, *Eur. Polym. J.* **11** (8), 585-587 (1975).
59. A. Immirzi, C. Tedesco, G. Monaco and A. E. Tonelli, *Macromolecules* **38** (4), 1223-1231 (2005).
60. J. Che, C. Burger, S. Toki, L. Rong, B. S. Hsiao, S. Amnuaypornsi and J. Sakdapipanich, *Macromolecules* **46** (11), 4520-4528 (2013).
61. S. Poompradub, M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *J. Appl. Phys.* **97** (10), 103529-1-103529-9 (2005).
62. J. M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy and Y. Bomal, *Polymer* **48** (23), 6893-6901 (2007).
63. S. Beurrot-Borgarino, Thesis, Ecole Centrale de Nantes-ECN, Nantes, 2012.
64. Y. Ikeda, Y. Yasuda, S. Makino, S. Yamamoto, M. Tosaka, K. Senoo and S. Kohjiya, *Polymer* **48** (5), 1171-1175 (2007).
65. L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*. (Wiley. com, 2005).
66. H. M. James and E. Guth, *J. Chem. Phys.* **11** (10), 455-481 (1943).
67. L. R. G. Treloar, *The physics of rubber elasticity*. (Oxford, UK, 1975).
68. E. N. Dalal, K. D. Taylor and P. J. Phillips, *Polymer* **24** (12), 1623-1630 (1983).
69. J. Hoffman, G. Davis and J. Lauritzen Jr, (3Plenum Press, New York, 1976).

70. H. G. Kim and Mandelkern.L, Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics **10** (6), 1125-1133 (1972).
71. A. N. Gent, Transactions of the Faraday Society **50** (5), 521-533 (1954).
72. J. D. Hoffman, Polymer **20** (9), 1071-1077 (1979).
73. E. H. Andrews, P. J. Owen and A. Singh, Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci. **324** (1556), 79 (1971).





---

# 4.

## *Temperature Dependence of Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber: on the Presence of Different Crystallite Populations*

---

L'approche proposée dans la partie précédente nous a permis de décrire la cristallisation et la fusion du caoutchouc naturel lors d'essais de déformation cyclique en traction lente et à température ambiante. Nous avons suggéré que la cristallisation sous tension s'effectue par nucléation successive de cristallites de taille croissante. La fusion conduit à la disparition successive de ces mêmes populations dans un ordre inverse. Dans ce second article, nous nous intéressons plus particulièrement à l'effet de la température d'essai sur le comportement en cristallisation et fusion sous tension du caoutchouc naturel. Des expériences de diffraction des rayons X sur des échantillons pré-étirés permettent en effet d'étudier la fusion des cristallites, induite cette fois par augmentation de la température. Le modèle présenté au chapitre précédent est utilisé pour analyser les résultats expérimentaux sur une large gamme de température (de  $-25^{\circ}\text{C}$  à  $120^{\circ}\text{C}$ ). Ce dernier fait apparaître qu'au-delà d'une déformation proche de 4 ainsi que d'une température proche de la température ambiante, la cristallisation sous tension est favorisée par rapport à la cristallisation thermique. Nous observons alors que ce sont les cristallites de petite taille formées à partir de chaînes courtes qui se forment d'abord. En deçà de ces valeurs, ce sont au contraire les cristallites de grande taille formées à partir de longues chaînes, qui sont favorisée, comme le prédisent les théories classiques de cristallisation thermique (Gibbs-Thomson). Enfin, en annexe, les phénomènes de 'supercooling' et 'superstraining' sont comparés. De plus, l'effet mémoire précédemment décrit lors d'une cristallisation sous tension à température ambiante est également observé pour une cristallisation générée par un refroidissement à l'état déformé.

# Chapitre 4. Temperature Dependence of Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber: on the Presence of Different Crystallite Populations

Nicolas Candau <sup>a,b</sup>, Laurent Chazeau <sup>a,b</sup>, Jean-Marc Chenal <sup>a,b</sup>, Catherine Gauthier <sup>d</sup>, Rabia Laghmach <sup>b,c</sup>, Thierry Biben <sup>c</sup>, Etienne Munch <sup>d</sup>

Submitted to Polymer

<sup>a</sup>Université de Lyon, CNRS

<sup>b</sup>MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, France

<sup>c</sup>Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de technologies, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9, France

<sup>d</sup>Institut Lumière Matière, UMR5306 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 69622 Villeurbanne Cedex, France

## Table of Contents

Abstract.....	115
1. Introduction.....	116
2. Experimental .....	116
2.1. Materials .....	116
2.2. In situ WAXS analysis .....	117
3. General equations and parameters .....	118
3.1. Energetic contributions for SIC.....	118
3.2. Conditions for nucleation and melting .....	118
3.3. Distribution of crystallite size populations .....	119
4. Crystallization.....	120
4.1. Estimate of the crystallization temperature .....	120
4.2. Comparison with experimental results .....	122
5. Melting .....	125
5.1. Estimate of the melting temperature .....	125

5.2. Comparison with experimental results ..... 127

6. Conclusion..... 131

7. Acknowledgements ..... 132

8. Appendix..... 132

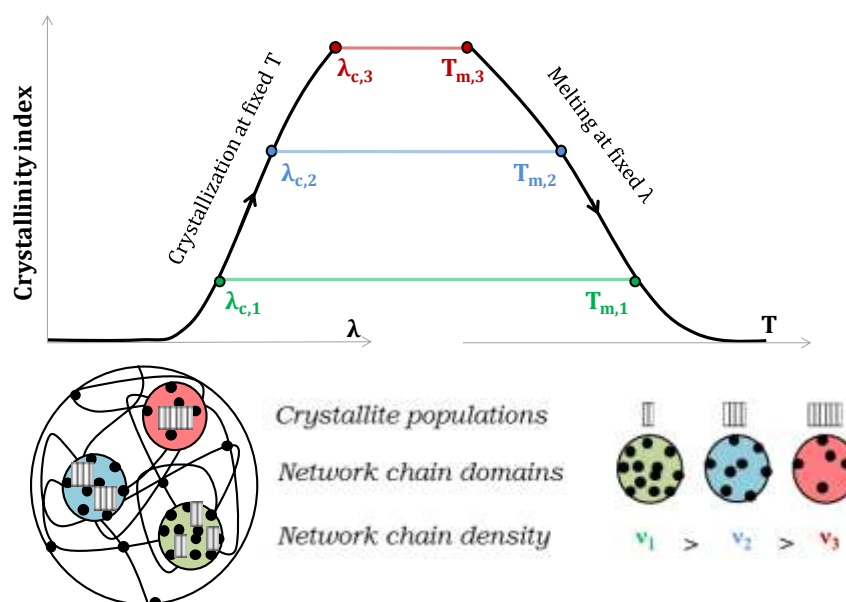
9. Complementary results ..... 133

9.1. Supercooling and superstraining ..... 133

9.2. Shape memory in “supercooled” or “superstrained” state ..... 135

10. References..... 136

**Abstract**



The effect of the temperature on strain induced crystallization (SIC) of natural rubber (NR) is studied by in situ wide angle X-rays scattering (WAXS) experiments performed along different thermo-mechanical paths (cyclic deformation at different temperatures or crystallization and melting in the deformed state). The crystallinity index (CI), the average crystallite size ( $L_{200}$ ) and the average volume of the crystallites ( $V$ ) increase (decrease) similarly if the sample is cooled (heated) in the deformed state or stretched (unstretched) at fixed temperature. These experiments are analyzed through a thermodynamic description assuming that SIC is controlled by successive nucleation of crystallite populations of increasing size and made of chains of increasing length. Such description predicts that for a stretching ratio  $\lambda$  above (below) 4 and a temperature above (below) room temperature, crystallization first occurs in chains with the highest (lowest) network chain density, leading to the smallest (largest) crystallites.

## 1. Introduction

Temperature is one of the main environmental parameters that control strain-induced crystallization (SIC) in Natural Rubber (NR). This is particularly important in tire application, where the material is usually subjected to severe loadings and thermal conditions (e.g. air temperature variations and self-heating). Some authors reported that the rubber ability to crystallize under strain is strongly enhanced – in terms of kinetics and value of crystallinity – when the temperature is cooled down below room temperature<sup>1-4</sup>. In such studies, temperature is usually fixed at -25°C, which corresponds to the optimal temperature of crystallization of NR in undeformed state<sup>5-7</sup>. The final crystalline state is hence the resulting combination of thermal-induced crystallization (TIC) and SIC, leading to the formation of shish-kebab structure. The “shish” ( $\gamma$  lamellae) is formed during the stretching and the “kebab” ( $\alpha$  or  $\beta$  lamellae) during the cooling<sup>5-8</sup>. Conversely, when the temperature of a sample maintained in a stretched state is raised above room temperature, its crystalline phase melts<sup>9-12</sup>. According to various authors, an increase of the temperature leads to an increase of the stretching ratio at SIC onset ( $\lambda_c$ ), an increase of the melting stretching ratio ( $\lambda_m$ ) but also a slight decrease of their difference<sup>9, 12</sup>. Such difference may be seen as a “superstraining” effect which refers to the classical and well known supercooling effect met in thermal crystallization. Nevertheless, to the authors’ knowledge, no investigation was reported on the effect of the temperature on the morphology of the crystallites induced by strain, neither on the effect of a temperature increase on the morphology of crystallites of a constantly stretched rubber. For this reason, no study proposed a complete thermodynamic description of SIC of NR when the sample is submitted to different thermo-mechanical paths (cyclic deformation at different temperatures or crystallization and melting in the deformed state). In particular, the respective contributions of entropic energy (so-called strain energy), enthalpic energy (temperature dependent) and surface energy (related to crystallite size) on SIC and melting has never been deeply discussed.

This study is thus dedicated to the understanding of the temperature effects on the strain-induced crystallization and melting of natural rubber. First, general thermodynamic equations, physical and crystalline parameters necessary to quantify the SIC and melting process, are discussed. The crystallinity index and the crystallite morphology (nucleus and saturated crystallite size) evaluated from in situ WAXS experiments performed along various thermo-mechanical paths (temperature and stretching ratio) are then measured. The experiments are finally compared to the model predictions.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

*A crosslinked unfilled NR, obtained by vulcanization of NR gum is considered in this work with the following recipe: rubber gum (100 phr) which is a Technically Specified Rubber (TSR20) provided by Michelin Tire Company, stearic acid (2 phr), ZnO (1.5 phr), 6PPD (3 phr), CBS (1.9 phr) and sulfur (1.2 phr) (where phr means g per 100g of rubber). The material has been processed*

following the Rauline patent<sup>13</sup>. First, the gum is introduced in an internal mixer and sheared for 2 min at 60°C. Then, the vulcanization recipe is added and the mix is sheared for 5 min. Afterward, the material is sheared in an open mill for five minutes at 60°C. Sample sheets are then obtained by hot pressing at 170°C during 13 min. Dumbbell-shaped samples, with a 6 mm gauge length ( $l_0$ ) and 0.8 mm thickness, are machined. The number density of the elastically effective subchains (so-called hereafter average network chain density  $\nu$ ) was estimated from the swelling ratio in toluene and from the Flory–Rehner equation<sup>14</sup> and found equal to  $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ . This density is tuned so that (i) it promotes the development of strain induced crystallization<sup>15</sup> and (ii) it is high enough to avoid an inverse yield effect<sup>11</sup>. In order to avoid microstructure modification during the different mechanical tests, i.e. an uncontrolled Mullins effect, the samples are stretched four times up to stretching ratio ( $\lambda = 7$ ) higher than the maximum stretching ratio reached during the in situ cyclic tests ( $\lambda = 6$ ).

## 2.2. In situ WAXS analysis

The in situ WAXS experiments are carried out on the D2AM beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The X-ray wavelength is 1.54 Å. Tests are performed in a temperature-controlled chamber, which enables to submit the samples to more or less complex thermo-mechanical history. The following tests are performed: (i) stretching at a constant strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and heating in the deformed state, (ii) stretching after pre-heating (from room temperature to 80°C), (iii) thermal cooling in the deformed state after stretching at high temperature (above room temperature). Cooling rate is measured but not controlled. It can be roughly estimated equal to  $2^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

The two-dimensional (2D) WAXS patterns are recorded by a CCD camera (Princeton Instrument). The beam size is small enough ( $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ) to avoid superimposition with the scattered signal. The background, (i.e. air scattering and direct beam intensities) is properly measured in absence of any sample. It can then be subtracted to the total intensity scattered in the presence of the rubber sample. The corrected scattering intensity is finally normalized by the thickness and the absorption of the sample. Each scattering pattern is integrated azimuthally. The deconvolution of the curve  $I = f(2\theta)$  enables the extraction of the intensity at the peak top and the width at half height of each crystalline peak and the intensity at the peak top of the amorphous phase. The crystallinity index  $CI$  is then determined as follows<sup>16</sup>:

$$CI = \frac{I_{a0} - I_{a\lambda}}{I_{a0}} \quad (1)$$

where  $I_{a0}$  and  $I_{a\lambda}$  are the intensity of the amorphous phase at the peak top in the unstretched state and the stretched state, respectively. The average crystallite sizes  $L_{hkl}$  ( $L_{200}$ ,  $L_{102}$  and  $L_{002}$ ) in the direction normal to the  $(hkl)$  planes, are estimated from the Scherrer equation:

$$L_{hkl} = \frac{K \lambda_w}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (2)$$

where  $\lambda_w$  is the wavelength and  $\theta$  is the Bragg angle. In this study, each crystalline peak is fitted with a Lorentzian function in which the width at half-height is  $\beta_{1/2}$ . According to the parameters chosen for the fit of the experimental peak, the  $K$  value is 0.64<sup>17</sup>. In order to measure the average crystallite size in the stretching direction  $L_{002}$  ( $c_1$ ), the tensile test machine is tilted by an angle around  $10^\circ$ .  $L_{002}$  only weakly depends on the stretching ratio (refer to reference 18) and is taken equal to 85 Å. We also checked that this value remains the same whatever the temperature of the test. In the same study<sup>18</sup>, an empiric relationship between the crystallites

lateral sizes has been established:  $b_1 \sim a_1/3$  with  $L_{200} = a_1$  and  $L_{020} = b_1$ . The  $b_1$  value is deduced from the measurement of  $L_{120}$ . Given that the angle between the plans (120) and (020) is equal to  $19^\circ$ ,  $b_1$  ( $L_{020}$ ) is equal to  $0.94L_{120}$ . The average volume of the crystallites is then defined by  $V = 0.94L_{120}L_{200}L_{002}$  and is therefore proportional to  $L_{200}^2$ .

### 3. General equations and parameters

#### 3.1. Energetic contributions for SIC

The classical theory of phase transition<sup>19</sup> is used to describe strain induced crystallization and melting. Crystallization process is assumed to occur in conditions close to the so-called quasi-static ones (rate of crystallization higher than the strain rate or cooling rate). Consequently, the crystal is assumed to grow spontaneously – compared to the time scale of the experiment – up to its maximum sizes in all the directions orthogonal ( $a_1$  and  $b_1 = 1/3a_1$ ) and parallel ( $c_1$ ) to the stretching direction. The free energy of formation of a crystallite within a parallelepiped shape (the general scheme is presented in a previous paper<sup>18</sup> is classically written:

$$\Delta\phi(a_1, b_1, c_1, T, \lambda) = 2c_1(a_1 + b_1)\sigma_l + 2a_1b_1\sigma_e - a_1b_1c_1\Delta G_m(T, \lambda) \quad (3)$$

where  $c_1$ ,  $a_1$  and  $b_1$  are the crystallite sizes in the directions (002), (200) and (020) respectively.  $\sigma_l$  ( $0.0033 \text{ J.m}^{-2}$ ) and  $\sigma_e$  ( $0.0066 \text{ J.m}^{-2}$ ) are the lateral and chain end surface energies. Their values were deduced from the Thomas-Stavley relationship<sup>20</sup> and from the assumption that  $\sigma_e$  is almost equal to twice  $\sigma_l$  as proposed in a previous work<sup>18</sup>. The melting Gibbs free energy of a stretched polymer at a temperature  $T$  is:

$$\Delta G_m(T, \lambda) = \Delta H_m \left( \frac{T_{m,\infty} - T}{T_{m,\infty}} \right) + \frac{\nu RT}{2} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (4)$$

In the following, the term on the left is classically named enthalpic energy and the term on the right the strain (or entropic) energy. The expression of the strain energy assumes Gaussian deformation of the chains<sup>21</sup>. The melting enthalpy  $\Delta H_m$  is equal to  $6.1 \times 10^7 \text{ J.m}^{-3}$ <sup>22</sup>, the melting temperature of the infinite crystal in the undeformed state  $T_{m,\infty}$  is equal to  $35.5^\circ\text{C}$ <sup>23</sup>,  $\nu$  is the average network chain density of the material deduced from swelling measurements (in  $\text{mol.cm}^{-3}$ ),  $R$  ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) the constant of the perfect gazes. Equation 4 corresponds to the simplified expression of the Gibbs free energy developed by Flory<sup>24</sup>. According to his theory, the growth of crystallites should decrease the strain energy of the remaining amorphous part of the chain and therefore  $\nu$  and  $\lambda$  should be affected by the increase of crystallinity. This aspect is not taken into account in our simplified equation.

#### 3.2. Conditions for nucleation and melting

In quasi-static conditions, crystallization occurs during stretching (or cooling in the deformed state) within a time equal or lower than the experimental time, i.e. when the nucleation barrier is low enough to be crossed. This nucleation barrier is given by:

$$\left. \frac{\partial \Delta\phi}{\partial a_1} \right|_{a_1=a^*, \lambda=\lambda_c, T=T_c} = 0 \quad (5)$$

$$a^* = \frac{4\sigma_l}{\Delta G_m(T_c, \lambda_c)} \quad (6)$$

where  $a^*$  is the critical radius of nucleation. Applying the same equations to  $c_1$ , and assuming that  $a^* = b^*$ ,  $c^*$  is found equal to  $a^*\sigma_e/\sigma$ .

The boundary conditions for the melting of the crystallites are reached when the amorphous and crystalline phases are in an equilibrium state, i.e. when the free energy of crystallization is equal to zero:

$$\Delta\varphi)_{a_{sat}, \lambda_m, T_m} = 0 \quad (7)$$

As justified in a previous paper<sup>18</sup>, the crystallites are assumed to reach their saturation size instantaneously once they have nucleated.  $a_{sat}$  is deduced from the following equation:

$$a_{sat} = \frac{8\sigma_l}{\Delta G_m(T_m, \lambda_m) - \frac{2\sigma_e}{c_{sat}}} \quad (8)$$

where  $\Delta G_m$  is the Gibbs free energy reached at the melting equilibrium, i.e. at  $\lambda = \lambda_m$  and  $T = T_m$ .

### 3.3. Distribution of crystallite size populations

On the basis of experimental observations<sup>18</sup>, we suggested that strain induced crystallization of NR during stretching performed at low strain rate (close to “quasi-static” condition) and room temperature is the result of the successive nucleation of crystallite populations. Their melting during unloading at same temperature is due to their progressive disappearance in the reverse order. The different parameters associated with each crystallite population were deduced by combining in situ WAXS analysis and the thermodynamic approach, the basis of which was presented above. They were obtained from the discretization of the curves of the crystallinity index and crystallite size versus the stretching ratio (**figure A1** in the appendix). Each crystallite population is made of chains with a specific network density  $\nu_i$ , reach a critical radius  $a_i^*$  at the stretching ratio at SIC onset  $\lambda_{c,i}$  and instantaneously grows up to the saturated radius  $a_{sat,i}$ . These crystallite populations then disappear as soon as the melting stretching ratio  $\lambda_{m,i}$  is reached. The crystalline fraction associated with each population  $CI_i$  was also deduced. All the parameters values are listed in **table 1** in the appendix. For more details on the procedure used for this estimation, the reader can refer to the previous paper<sup>18</sup>. With this approach, the first populations that appear during stretching but also the most thermally stables (the last which disappear during unloading) are the smallest crystallites made of chains with the highest network density.

With the knowledge of these parameters, the model is now applied to more complex thermo-mechanical paths. In particular, the effect of the temperature is studied. The crystallization and melting temperatures are calculated for each crystallite population for a large range of stretching ratio (from  $\lambda = 1$  to  $\lambda = 6.5$ ). The model is then compared



to results obtained by in situ WAXS experiments performed during a cycle above room temperature, but also during cooling and heating in the deformed state.

## 4. Crystallization

### 4.1. Estimate of the crystallization temperature

From equation 5 the energy barrier needed to crystallize a given population  $i$  can be estimated by:

$$\Delta\varphi_i^* = \frac{32\sigma_l^2\sigma_e}{\Delta G_{m,i}(T_{c,i}, \lambda_{c,i}, \nu_i)^2} \quad (9)$$

We have considered that, corrected from the relative temperature variation ( $\Delta\varphi_i/k_bT$ ), the same energy barrier needs to be crossed so that the same population crystallizes under stretching at another temperature within the same experimental time. In other words the nucleation probability related to  $\Delta\varphi_i/k_bT$  is assumed constant. Given equations (4) and (9), this means that a temperature increase, which would lead to a decrease of the enthalpic energy and thus an increase of the energy barrier, must be compensated by an increase of the entropic energy. Thus, for a given stretching ratio  $\lambda_{c,i}$ , one can calculate from the experimental value of  $\Delta G_i$  (or equivalently of  $a_i^*$ ), the critical temperature  $T_{c,i}$  needed to crystallize the population  $i$ , within the same experimental time. Given the temperature range explored in the study,  $T_c/T$  can be approximated by one. From equation 6, the temperature of crystallization  $T_{c,i}$  of a given population  $i$  is then given by:

$$T_{c,i} = \frac{T_{m,\infty} \left(1 - \frac{4\sigma_l}{\Delta H_m a_i^*}\right)}{1 - \frac{\nu_i R T_{m,\infty}}{2\Delta H_m} \left(\lambda_{c,i}^2 + \frac{2}{\lambda_{c,i}} - 3\right)} \quad (10)$$

Room temperature (294K) is the temperature at which the parameters are estimated. The calculated  $\nu_i$  values are assumed fixed because the temperatures tested are low enough (i.e. much lower than the vulcanization temperature) to avoid any degradation of the chains of the material.

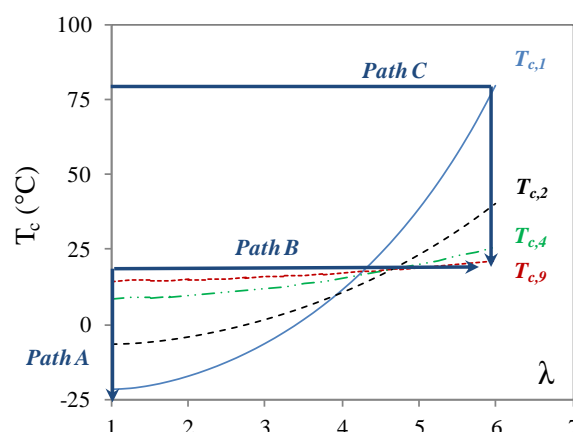
In order to illustrate the effect of the temperature on the  $\lambda_{c,i}$  values of the different populations, four  $T_{c,i}(\lambda_{c,i})$  curves are plotted in **figure 1**, including the first and the last populations which appear during stretching at room temperature (parameters for the different populations are given in appendix). These curves represent the energetic conditions in terms of temperature and stretching ratio below which the nucleation of the concerned populations should occur within a time lower or in the range of the experimental time (stretching time at a fixed temperature or cooling time in the

deformed state). It is recalled that in such description, the growth process of the crystallites is assumed to be instantaneous. The temperature of crystallization of the first population ( $T_{c,1}$ ) increases the most rapidly with the stretching ratio because these crystallites nucleates in polymer zones which have the highest elastically effective crosslink density  $\nu_1$ , i.e. associated with the highest strain energy. As a contrary, the population associated with the lowest crosslink density (population 9) poorly depends on stretching ratio, and crystallizes at a temperature around 15°C in the unstretched state. It is known that the time needed to allow thermal crystallization in NR sample at this temperature is much longer than the range of the experimental time of the present study. A study from Bekkehdal reported that one year is necessary to significantly crystallize a sample kept at 13°C<sup>25</sup>. This contradiction is likely due to the very strong assumption used for the calculation of the couple ( $T_c, \lambda_c$ ): indeed it is assumed that the energy barrier (corrected from the temperature variation) does not change with temperature as far as the enthalpic term (temperature dependent) can be compensated by the entropic term (mainly stretching dependent). This implicitly assumes a questionable identical nucleation mechanism in thermal induced crystallization and strain induced crystallization.

Whatever the questions risen by the model, it is still interesting to discuss the influence of the thermo-mechanical path on the crystallization process predicted by this approach. Path A, schemed on **figure 1**, illustrates Thermal Induced Crystallization (TIC):  $\lambda$  is kept equal to 1, and the sample is cooled down from high temperature at which the material is 100% amorphous. The figure suggests that during such experiment, the first population to crystallize is made of long active chains. This is consistent with experimental results showing that thermal crystallization is hampered by the presence of crosslinks<sup>2, 3, 5</sup>.

A classical way to crystallize a sample at room temperature consists in stretching it, as schemed by path B in **figure 1**. Another way is to stretch the sample at high temperature (so that it stays amorphous) and cool it down at a fixed  $\lambda$  as schemed by path C. Within these conditions, successive nucleation of the crystallite populations is promoted by increasing the stretching ratio (from left to right) or by decreasing the temperature (from top to bottom). The model suggests that for both paths, the crystallization process as well as the final crystalline state will be the same. Note that this is likely true when the sample is crystallized from a totally amorphous state. In the inverse case, e.g. when a cycle is performed above the melting stretching ratio, nucleation is enhanced by the memory of the chains alignment<sup>18</sup>. Obviously, such observation cannot be predicted by the present thermodynamic approach.

In **figure 1**, the curves  $T_{c,i}(\lambda)$  all cross close to a singular point of coordinates  $\lambda_c$  around 4 and  $T_c$  around room temperature. Below this point, crystallization is eased in the domains made of long chains leading to largest crystallites, as already observed in TIC process (path A), and therefore the crystallization should proceed from successive nucleation of populations associated with active chains of decreasing size. The inverse should occur for experimental conditions in the domain of  $\lambda$  and  $T$  higher than 4 and room temperature respectively.



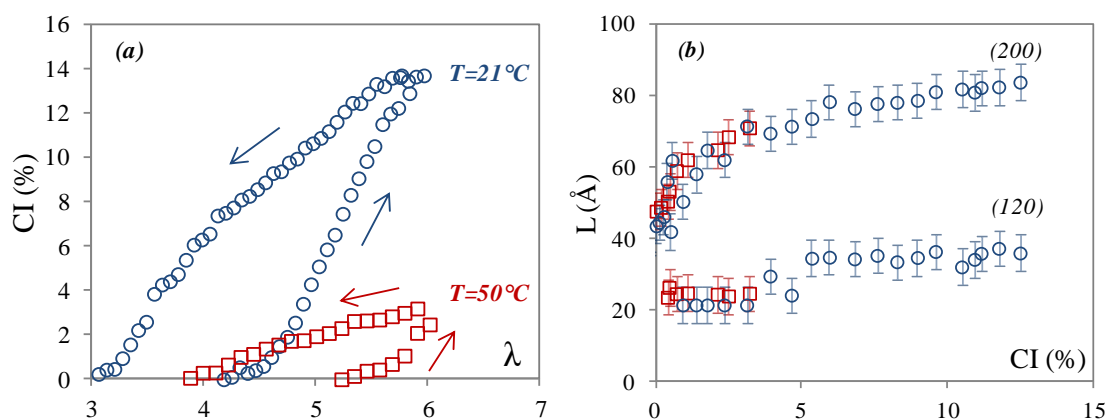
**Figure 1.** Crystallization temperatures  $T_{c,i}$  as a function of the stretching ratio for several crystallite size populations:  $T_{c,1}$  (solid line),  $T_{c,2}$  (dotted line),  $T_{c,4}$  (dash dotted line) and  $T_{c,9}$  (points). The arrows represent the thermo-mechanical paths illustrating the different crystallization processes: TIC (path A), SIC during stretching at room temperature (path B) and SIC during cooling at a fixed stretching ratio  $\lambda = 6$  (path C).

## 4.2. Comparison with experimental results

In situ WAXS experiments are now presented and compared with the present model, in particular with the thermo-mechanical paths B and C (**figure 1**).

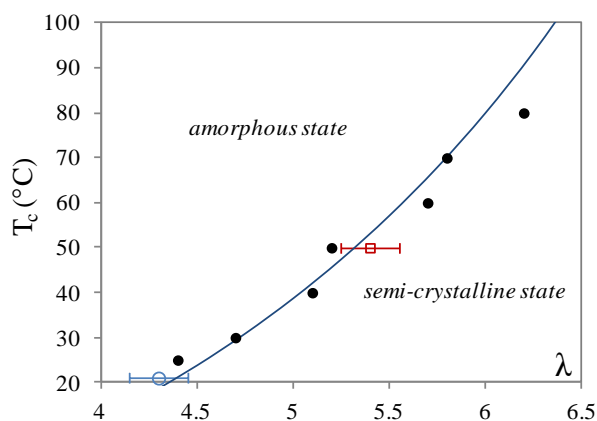
### *Type B path*

Two cyclic tests are carried out at relatively slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) from the unstretched state up to  $\lambda = 6$  and two temperatures (21°C and 50°C). Such conditions correspond to path B type experiments (horizontal arrow on **figure 1**). The test carried out at room temperature is the one used in the previous paper to provide the reference CI curve, from which the parameters values associated with each population were deduced. In **figure 2a**, CI is plotted as a function of the stretching ratio for both tests (only the stretching phase is discussed at this stage). SIC appears at  $\lambda_c = 4.3$  and 5.4 for 21°C and 50°C respectively. As shown in **figure 2b**, the crystallite sizes  $L_{200}$ ,  $L_{120}$  progressively increase with CI during the loading phase and the  $L - \text{CI}$  curves of both tests are superimposed. Such a very interesting result reinforces our theoretical scheme: an increase of the temperature only delays the crystallization of the populations without changing their order of appearance. They still probably appear from the smallest to the largest independently of the temperature tested.



**Figure 2.** (a) CI versus the stretching ratio during cyclic test performed at  $21^\circ\text{C}$  (circle symbols),  $50^\circ\text{C}$  (square symbols). (b)  $L_{200}$  and  $L_{120}$  versus CI during the loading phase (same legend than in figure 2a).

To confirm our interpretation, the experimental values of  $\lambda_c$  extracted from **figure 2a** are compared to the crystallization curve of the first population (**figure 3**). Values of  $\lambda_c$  from Rault's experiments performed on vulcanized NR in similar experimental conditions are also added<sup>9</sup>. Experimental data and  $T_{c,1}$  curve are in good agreement. This comforts the assumption that the nucleation barrier that needs to be crossed to crystallize the first population is constant (in the temperature range tested, and when corrected from the relative temperature variation). Within the frame of the model, this confirms that a decrease of the entropic energy must be compensated by an increase of the strain energy to initiate crystallization within the same experimental conditions.

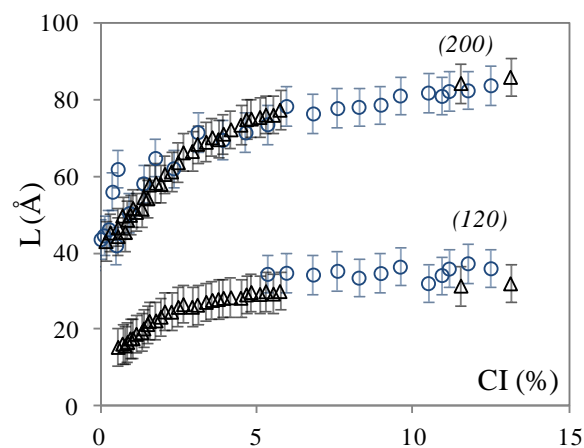


**Figure 3.** Temperature of crystallization versus  $\lambda$  deduced from cyclic tests at  $21^\circ\text{C}$  (unfilled circle symbol) and  $50^\circ\text{C}$  (unfilled square symbol). Rault's data<sup>9</sup> are added (filled circle symbols).  $T_{c,1}$  curve extracted from the model is given in solid line.

### Type C path

A NR sample is now stretched at  $80^\circ\text{C}$  and at low strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) up to  $\lambda = 6$ . This temperature is chosen high enough to avoid crystallization during stretching. The sample is then cooled down to room temperature (following the type C path, as illustrated in **figure 1**). The experimental device does not allow controlling

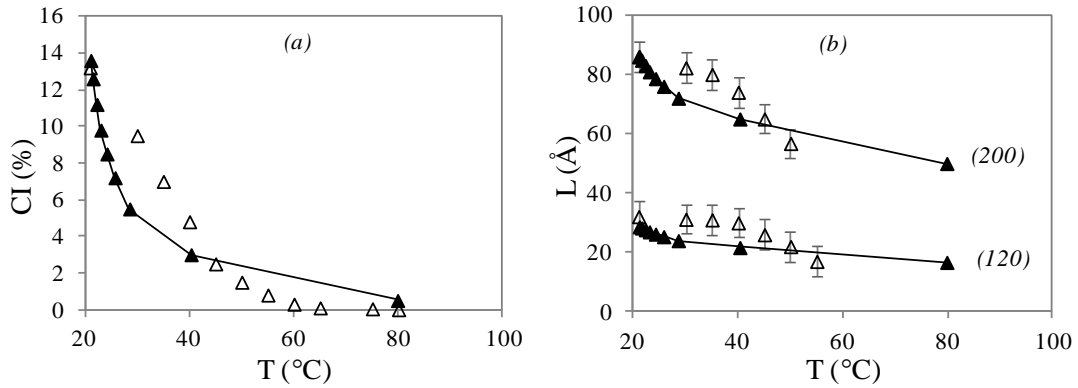
the cooling rate of the sample. Cooling is obtained by opening the furnace and letting the sample cooling down to room temperature. Fortunately, the time needed to naturally reach room temperature ( $\sim 2000$  sec) is in the same range as the time given to the crystallization to occur during stretching ( $\sim 1000$  sec). The evolution of the average size of the crystallites  $L_{120}$  and  $L_{200}$  are plotted as a function of CI (**figure 4**). In order to provide a comparison, the  $L - CI$  curve corresponding to the stretching up to  $\lambda = 6$  at room temperature is added on the same graph (type B path). The thermo-mechanical histories between both tests are different but the final experimental conditions are chosen identical ( $\lambda = 6$  and  $T = 21^\circ\text{C}$ ). **Figure 4** shows that SIC during cooling (type C path) leads to an increase of the average crystallite size in the same way as for the classical SIC process (type B path). Moreover, the final values of CI and of the average crystallite size are similar.



**Figure 4.**  $L_{200}$  and  $L_{120}$  versus CI for crystallization at room temperature during loading (Path B, circle symbols) and crystallization during cooling from  $80^\circ\text{C}$  to  $21^\circ\text{C}$  at  $\lambda = 6$  (Path C, triangle symbols).

The superimposition of the  $L - CI$  curves presented in **figure 4** also suggests that crystallite populations involved in SIC are successively activated in a similar way if the temperature decreases or if the stretching ratio increases. Within the frame of the present model, this suggests an equivalent effect of an increase of the strain energy and decrease of the enthalpic energy on SIC. **Figure 5** shows the evolution of the experimental values of CI,  $L_{200}$  and  $L_{120}$  as a function of the crystallization temperature for the path C type experiment (cooling from  $80^\circ\text{C}$  to  $21^\circ\text{C}$  at  $\lambda$  equal to 6). CI increases when temperature decreases with an initial slope of  $-0.5\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . This is consistent with experiments carried out on natural rubber<sup>1, 26</sup> and synthetic rubber<sup>10</sup> cooled down within a similar procedure. To go a step further in the analysis, the data are compared to the model predictions. CI at a given temperature is simply deduced following the path C in **figure 1**. This one is calculated by summation of the  $CI_i$  contribution of each population that nucleates when its  $T_{c,i}$  is reached ( $CI_i$  values are given in appendix). Within the frame of the model, the average crystallite size corresponds to a given CI (refer to the values in appendix). For a given temperature, it is thus directly deduced from the knowledge of the cumulative  $CI_i$  values and from the evolution of CI with the temperature. Model prediction and experimental data are compared in **figure 5** and are in reasonable agreement. The consideration of several

crystallite populations finally allows us quantifying the similar effects of temperature and stretching on SIC.



**Figure 5.** (a) Experimental CI values (open symbols) and simulated values (filled symbols) versus temperature during cooling at  $\lambda = 6$  from 80°C to 21°C (b) Experimental values of  $L_{200}$  and  $L_{120}$  (open symbols) versus temperature and calculated values (filled symbols).

## 5. Melting

### 5.1. Estimate of the melting temperature

From equation 3, one can define the thermodynamic conditions for the melting of each crystallite population:

$$\Delta G_{m,i} = \frac{v_i RT_{m,i}}{2} \left( \lambda_{m,i}^2 + \frac{2}{\lambda_{m,i}} - 3 \right) + \frac{\Delta H_m (T_{m,\infty} - T_{m,i})}{T_{m,\infty}} = \frac{8\sigma_l}{a_{sat,i}} + \frac{2\sigma_e}{c_{sat,i}} \quad (11)$$

This equation assumes that the melting occurs only when the crystallite population has nucleated and reached its saturation size (the growth is still considered as instantaneous). This melting occurs instantaneously and completely as soon as both temperature  $T_{m,i}$  and stretching ratio  $\lambda_{m,i}$  are reached. Different couples of values ( $\lambda_{m,i}$ ,  $T_{m,i}$ ) correspond to the melting conditions. The melting temperature of each population can be expressed as a function of the melting stretching ratio  $\lambda_{m,i}$ :

$$T_{m,i} = \frac{T_{m,\infty} \left( 1 - \frac{1}{\Delta H_m} \left( \frac{8\sigma}{a_{sat,i}} + \frac{2\sigma_e}{c_{sat,i}} \right) \right)}{1 - \frac{v_i RT_{m,\infty}}{2\Delta H_m} \left( \lambda_{m,i}^2 + \frac{2}{\lambda_{m,i}} - 3 \right)} \quad (12)$$

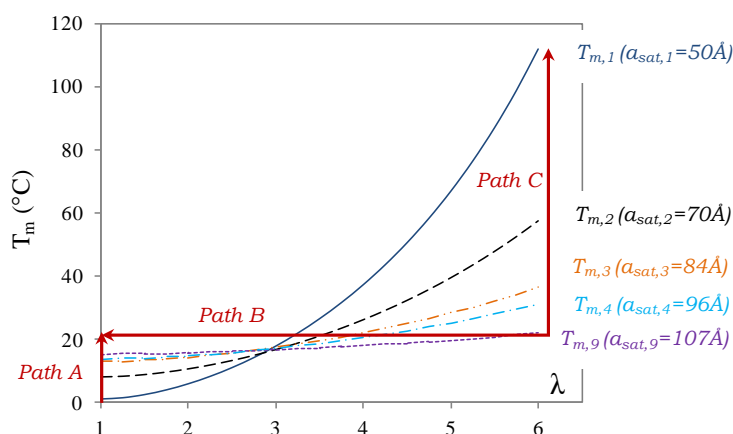
Note that in the case of an infinite crystal, equation 12 can be rewritten as:

$$T_{m,i} = \frac{T_{m,\infty}}{1 - \frac{\nu_i R T_{m,\infty}}{2 \Delta H_m} \left( \lambda_{m,i}^2 + \frac{2}{\lambda_{m,i}} - 3 \right)} \quad (13)$$

This equation, which assumes affine deformation, is similar to the one proposed by Krigbaum et al.<sup>27</sup>  $T_{m,i}(\lambda_{m,i})$  curves are calculated for each crystallite population and some of them plotted in **figure 6** (for  $i = 1, 2, 3, 4$  and  $9$ ). The curves show the same trend as the  $T_{c,i}$  curves. In particular, a singular point ( $\lambda_m \sim 3$ ,  $T_m \sim 21^\circ\text{C}$ ) separates two melting processes.

Let us now consider the case of a NR sample crystallized at  $\lambda_c$  and  $T_c$  below the singular point (e.g.  $\lambda_c = 1$ ,  $T_c = -25^\circ\text{C}$ ). In these conditions, all populations have crystallized (cf. **figure 1**). The sample is then heated (path A, **figure 6**), and all the  $T_{m,i}$  curves are successively crossed from  $i = 1$  to  $i = 9$ . Thus, the most thermally stable populations in the unstretched state are the largest one, and correspond to the zones of the sample with the lowest elastically effective network chains. This is in agreement with experimental results from literature<sup>6</sup>. The melting temperature deduced from DSC (Differential Scanning Calorimetry) measurements after cold crystallization in the unstretched state extends from  $-15^\circ\text{C}$  to  $5^\circ\text{C}$  for samples of NR crystallized between  $-25^\circ\text{C}$  and  $-15^\circ\text{C}$ <sup>5, 25, 28</sup>. Our predicted  $T_{m,i}$  values are also distributed (over  $15^\circ\text{C}$ ), up to a maximum value which is  $8^\circ\text{C}$  higher than the experimental one, likely because of the strong assumptions of the model.

Above the singular point (in terms of stretching ratio and temperature), melting of the populations during unloading at a fixed temperature (path B) or during heating at a constant stretching ratio (path C) occurs in the same order (refer to arrows in **figure 6**). The first crystallite population to melt is the largest one, which are made of long chains. The last population to melt is the smallest one, and its high thermal stability is due to the large crosslink density in the polymer chains involved (as it leads to a high strain energy).



**Figure 6.** Melting temperature  $T_{m,i}$  as a function of the stretching ratio for several crystallite populations:  $T_{m,1}$  (solid line),  $T_{m,2}$  (dotted line),  $T_{m,3}$  (dash double dotted line),  $T_{m,4}$  (dash dotted line) and  $T_{m,9}$  (points). The arrows illustrate the paths followed by the different melting processes: melting in the unstretched state (path A), melting during unloading at room temperature (path B) and melting during heating at a fixed stretching ratio  $\lambda = 6$  (path C).

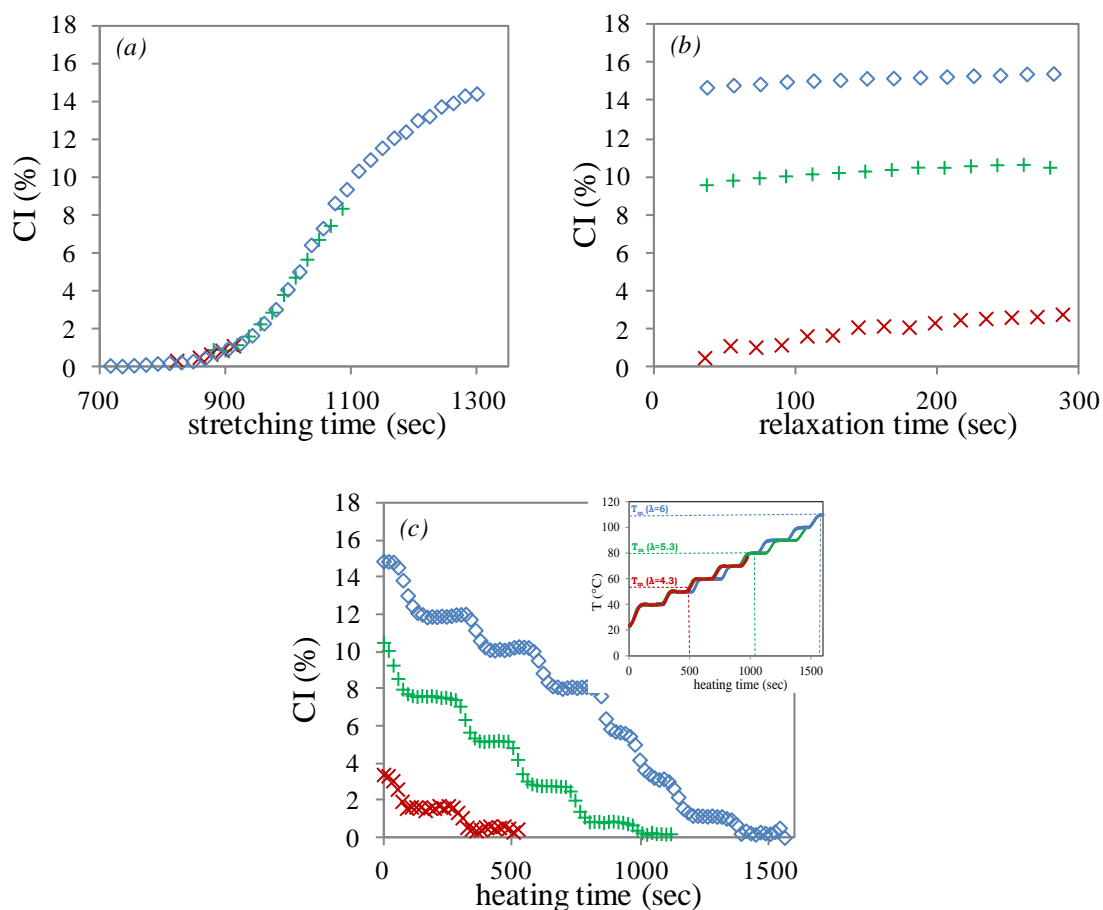
## 5.2. Comparison with experimental results

In situ WAXS experiments are now performed following the melting paths B and C in order to be compared with the theoretical frame presented above. Three NR samples are first stretched at  $\lambda = 4.3$ ,  $\lambda = 5.3$  and  $\lambda = 6$  at relatively slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and at room temperature. They are then relaxed during 5 minutes in the deformed state. The samples are finally heated in the deformed state (Path C type) from room temperature to the temperature of the total melting of crystallites (by  $10^\circ\text{C}$  steps, with a heating rate of  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). At each temperature step, the sample is maintained during 5 minutes. CI and crystallite size  $L_{200}$  are plotted in **figure 7** and **figure 8** respectively.

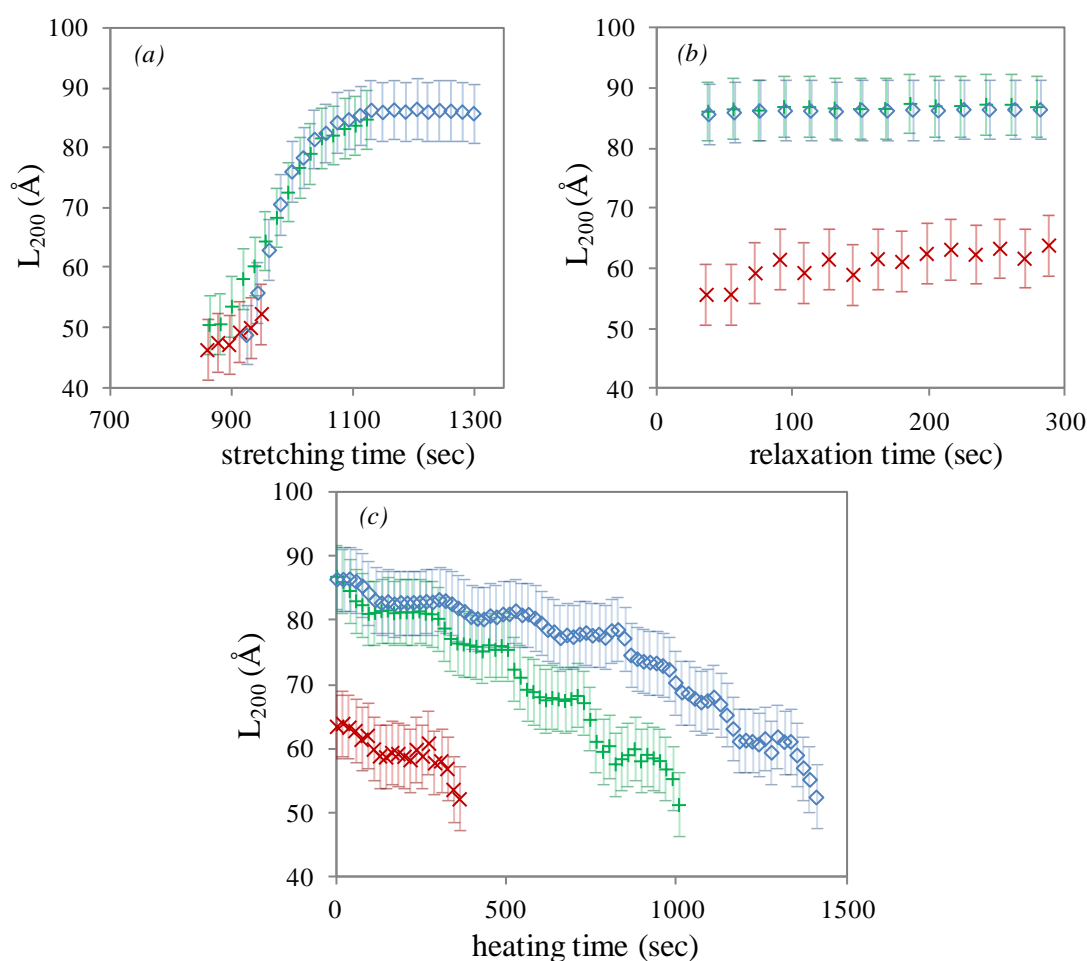
In spite of the low strain rate during stretching, CI slightly increases at the beginning of the relaxation step at room temperature, and tends to saturate after several minutes. Such an evolution is more pronounced for the lowest stretching ratio ( $\lambda = 4.3$ ), whereas it is negligible for the highest one.  $L_{200}$  follows the same trend. Within the frame of a scenario of crystallization by successive nucleation of crystallite populations, this CI increase can be explained by the nucleation of populations for which critical stretching ratio  $\lambda_{c,i}$  is just above the stretching ratio at which stretching is stopped. Their nucleation needs longer time as their nucleation barrier is higher. The “stabilization” is due to the fact that the energy barrier is very dependent on the stretching ratio and on the elastically effective crosslink density of the considered population. Therefore, at a fixed stretching ratio, the nucleation rate associated with crystallite population  $i$  tends rapidly towards zero when  $i$  increases. Moreover, it was found in the previous paper<sup>18</sup> that the distribution of the effective network chain density  $\nu_i$  of the crystallizing zones spreads towards high values of  $\lambda$ . Therefore, the nucleation energy barriers associated with each crystallite population should be distributed in the same way, which is consistent with the more important CI increase during the relaxation step at the lowest stretching ratio.



Considering now the melting during heating in the deformed state, CI decreases and immediately reaches a plateau when the temperature stabilizes. The time of the different relaxation steps is thus long enough to consider that the equilibrium state is reached. This is consistent with a recent study of Brüning<sup>29</sup> that showed that the rate of melting is extremely fast (around 10 msec), at least much higher than the heating rate of the present study. The same trend is observed for  $L_{200}$ , as shown on **figure 8c**. Given that the size  $L_{002}$  is found constant and recalling the relation  $L_{120} = 1/3L_{200}$ , it can be easily shown that the average number of crystallites ( $N = CI/V$ ) decreases during the melting in the deformed state. Within the frame of the model, this is in agreement with the assumption that the melting, which occurs instantaneously at each heating step, involves the complete melting of several crystallite populations of decreasing size.

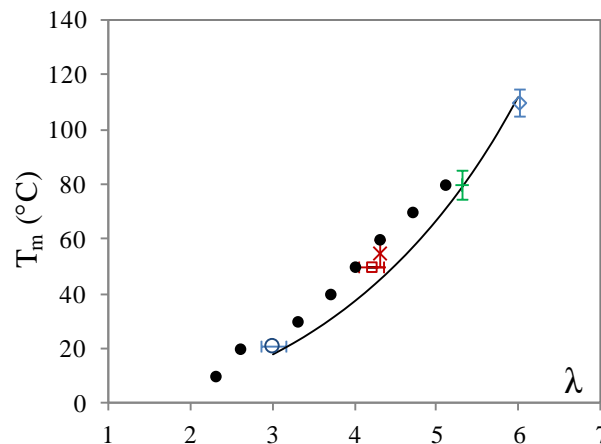


**Figure 7.** CI during loading (a), relaxation (b) and heating (c) at  $\lambda = 4.3$  (cross symbols),  $\lambda = 5.3$  (plus symbols) and  $\lambda = 6$  (diamond symbols) as a function of the time for each step. In insert of figure 7c is given the evolution of the temperature during the heating step and dotted lines give the values of the melting temperature for each test.



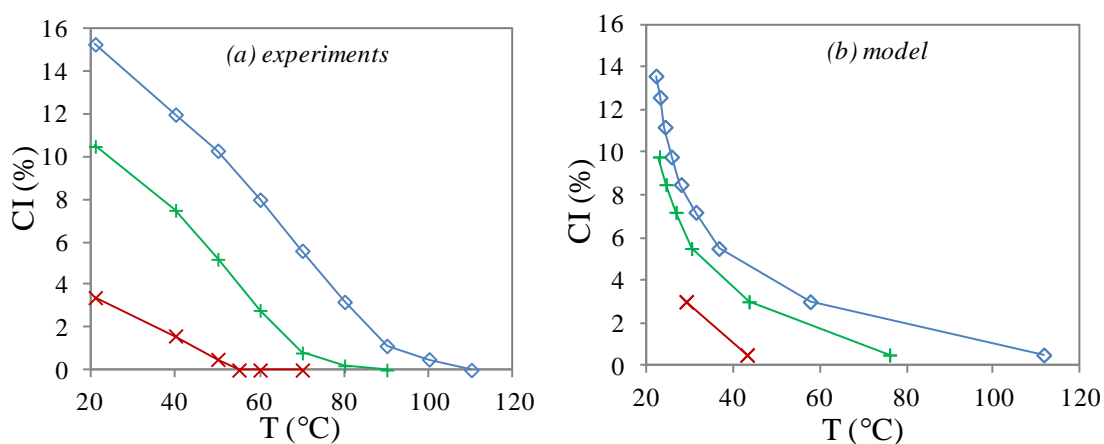
**Figure 8.**  $L_{200}$  during loading (a), relaxation (b) and heating (c) at  $\lambda = 4.3$  (cross symbols),  $\lambda = 5.3$  (plus symbols) and  $\lambda = 6$  (diamond symbols) as a function of the time of each step.

The temperatures corresponding to the complete melting of the crystallites (see  $T_m$  values in the insert of **figure 7**) as a function of the stretching ratio are plotted on figure 9. The melting stretching ratio measured during type C experiments performed at 21°C and 50°C (**figure 2a**) are recalled. The data from reference 9 are also added. The calculated curve of the melting temperature of the first population ( $T_{m,1}$ ) is reported on the same graph, and is found in good agreement with the experimental data. This strongly supports the modelling approach used in this study.

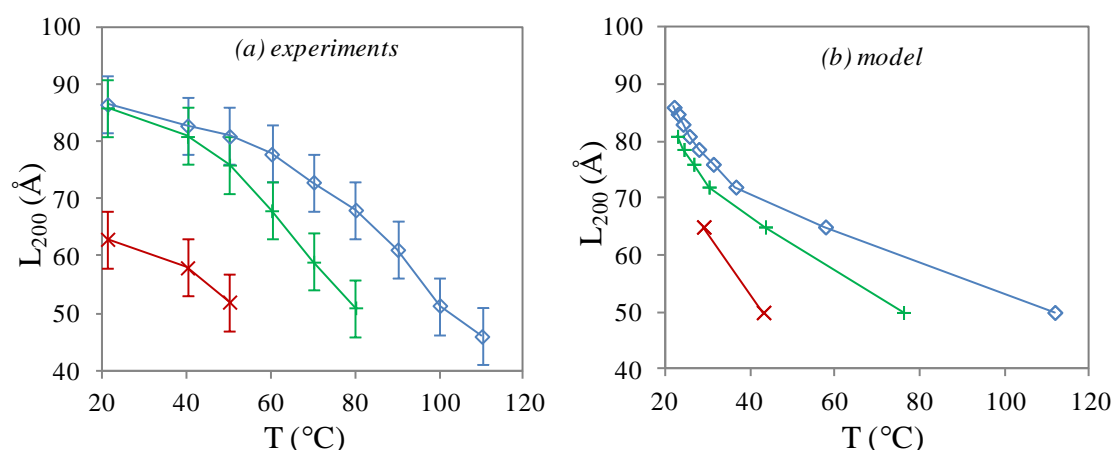


**Figure 9.** Melting temperature deduced from cyclic tests at 21°C (circle symbol), 50°C (square symbol) and from heating at  $\lambda = 4.3$  (cross symbol),  $\lambda = 5.3$  (plus symbol) and  $\lambda = 6$  (diamond symbols).  $T_{m,1}$  curve extracted from the model is added in continuous line. Experimental  $T_m$  values from Rault's study <sup>9</sup> are added (filled circle symbols).

CI and the average crystallite sizes  $L_{200}$  deduced from the type C experiment are plotted as a function of the heating temperature in **figure 10** and **figure 11**. Only the experimental values reached at the “plateau” after each heating step are reported. They are compared to the cumulative CI and the average crystallite sizes deduced from the model. CI is calculated as follows: when temperature reaches  $T_{m,i}$ , the crystallite populations  $i$  melt, CI is thus decreased of the corresponding  $CI_i$ . As previously, the average crystallite size estimated from the model is directly deduced from the knowledge of the global CI, and from the relationship between the average size and CI. Given the experimental uncertainties and the different approximations and assumptions made in the model, comparison between experimental data and calculated ones are in reasonable agreement. The discrepancy mainly observed at the beginning of the temperature ramp is likely due to a slight increase of the saturated size of the crystallites by the high stretching ratio maintained during the experiment.



**Figure 10.** Experimental (a) and simulated (b) crystallinity index versus temperature for samples pre-stretched at  $\lambda = 4.3$  (cross symbols),  $\lambda = 5.3$  (plus symbols) and  $\lambda = 6$  (diamond symbols) submitted to a heating ramp.



**Figure 11.** Experimental (11a) and simulated (11b) average crystallite size  $L_{200}$  versus temperature for samples pre-stretched at  $\lambda = 4.3$  (cross symbols),  $\lambda = 5.3$  (plus symbols) and  $\lambda = 6$  (diamond symbols) submitted to a heating ramp.

## 6. Conclusion

In a previous work, a scenario was proposed to describe strain-induced crystallization (SIC) of Natural Rubber (NR) during cyclic test at 21°C and slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). It was assumed that SIC is governed by successive nucleation of crystallite populations of increasing size, which occurs at a stretching ratio depending on the effective crosslink density of the polymer zones involved. The growth was assumed instantaneous within the experimental time scale explored. During unloading, the melting would be due to the progressive disappearance of the different crystallite populations in the reverse order. In the present study we proposed to explore the consequences of this scenario when the sample is submitted to more complex thermo-mechanical histories. The model predicts that, at moderate stretching ratio (below  $\lambda$  around 4) and low temperature (below room temperature), crystallization first occurs in zones with low effective crosslink densities; the size of the population nucleated first is the largest. Melting is first observed for the crystallites of the smallest size, having nucleated in zones of high effective crosslink density. Conversely, for large stretching ratios ( $\lambda$  above 4) and temperature above room temperature, population nucleated in zone with large effective crosslink density, i.e. the smallest one, crystallizes first; these crystallite populations are the last to melt when temperature increases, or when the stretching ratio decreases. This theoretical frame is compared with in situ WAXS experiments performed following different thermo-mechanical paths. These experiments first show that the same relationship between CI and the crystallite size is found, whatever the temperature of the stretching or if the sample is stretched at fixed temperature or cooled down in a stretched state. Finally, experimental crystallite sizes and crystallinity index as a function of the crystallization and melting temperature are compared to the model predictions. This comparison is encouraging and the discrepancy is easily explained by the used simplifications of the model. To conclude, our analysis evidences that the entropic and enthalpic energetic contribution must compensate each other, to allow crystallization and melting at different stretching ratios and temperatures within the same experimental time. In further works, the present description could be enriched to model and understand the effects of the temperature on SIC at strain rates much

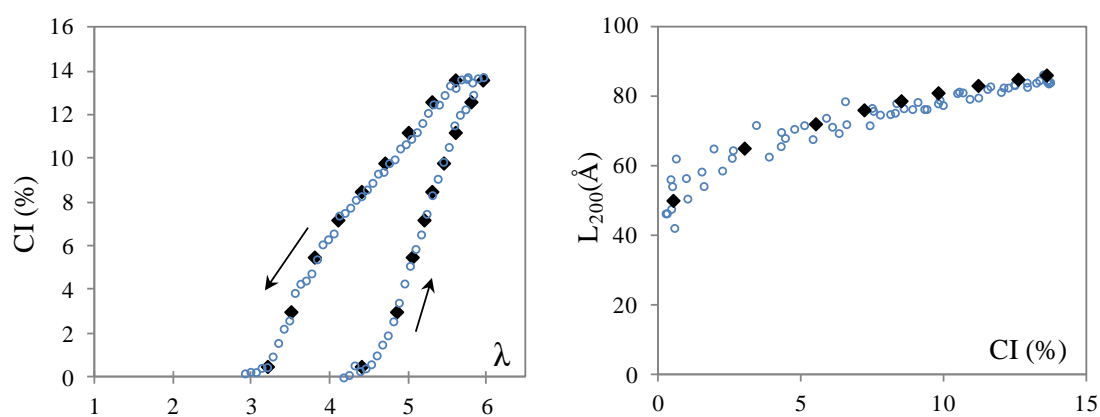
higher than the ones presented here, i.e. close to the rate of solicitation of rubber in pneumatic tire but also close to the SIC characteristic time which was recently estimated around 10 msec – 100 msec <sup>29-32</sup>.

## 7. Acknowledgements

The authors are indebted to the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) and the local contact Dr. C. Rochas for providing the necessary beam-line time and technical assistance in the experiments on the D2AM line.

## 8. Appendix

### Parameters of crystallites size populations at room temperature



**Figure A1.** CI and crystallite size  $L_{200}$  (circle symbols) during the cyclic test at room temperature and slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). As proposed in a previous work <sup>18</sup>, the discretization of the curves (diamond symbols) allows determining the parameters of the crystallite populations.

N° population	$L_{200}$ (Å)	$a_{\text{sat},i}$ (Å)	$\lambda_{m,i}$	$\nu_i^a$	CI, <i>i</i>	cumulated CI	$\lambda_{c,i}$	$a_i^*$ (Å)
1	<b>50</b>	<b>50</b>	3.2	<b>4.11</b>	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>	4.4	<b>12</b>
2	<b>65</b>	<b>70</b>	3.5	<b>2.03</b>	<b>2.5</b>	<b>3.0</b>	4.75	<b>17</b>
3	<b>72</b>	<b>84</b>	3.8	<b>1.23</b>	<b>2.5</b>	<b>5.5</b>	5	<b>21</b>
4	<b>76</b>	<b>96</b>	4.1	<b>0.82</b>	<b>1.7</b>	<b>7.2</b>	5.2	<b>25</b>
5	<b>79</b>	<b>100</b>	4.4	<b>0.63</b>	<b>1.3</b>	<b>8.5</b>	5.3	<b>27</b>
6	<b>81</b>	<b>103</b>	4.7	<b>0.51</b>	<b>1.3</b>	<b>9.8</b>	5.45	<b>29</b>
7	<b>83</b>	<b>104</b>	5	<b>0.44</b>	<b>1.4</b>	<b>11.2</b>	5.6	<b>30</b>
8	<b>85</b>	<b>105</b>	5.3	<b>0.38</b>	<b>1.4</b>	<b>12.6</b>	5.8	<b>31</b>
9	<b>86</b>	<b>107</b>	5.6	<b>0.32</b>	<b>1</b>	<b>13.6</b>	5.95	<b>32</b>

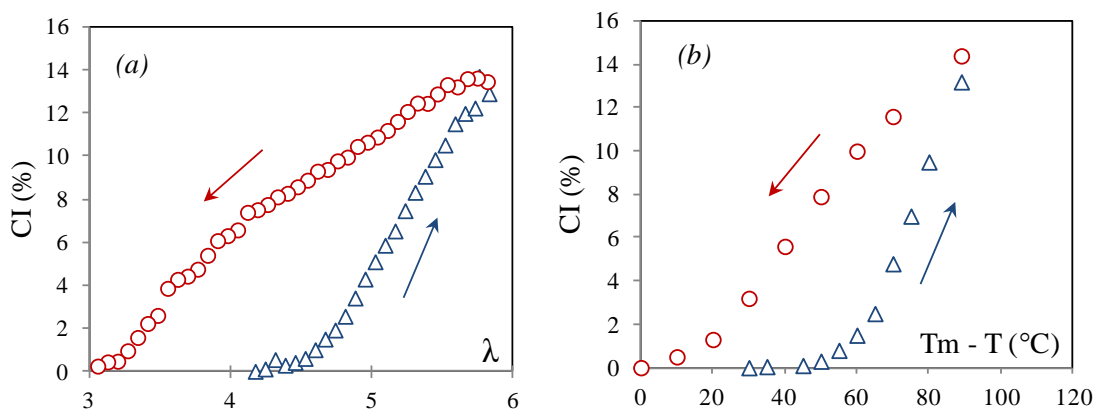
<sup>a</sup> Elastically effective network chain density ( $\times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ )

**Table A1.** In bold, the parameters of the different crystallite populations deduced from the discretization of the crystalline curves at room temperature and slow strain rate (see figure A1). They are assumed to be independent of the temperature of the test for given rates of crystallization and melting. The other parameters depend on the temperature of the test.

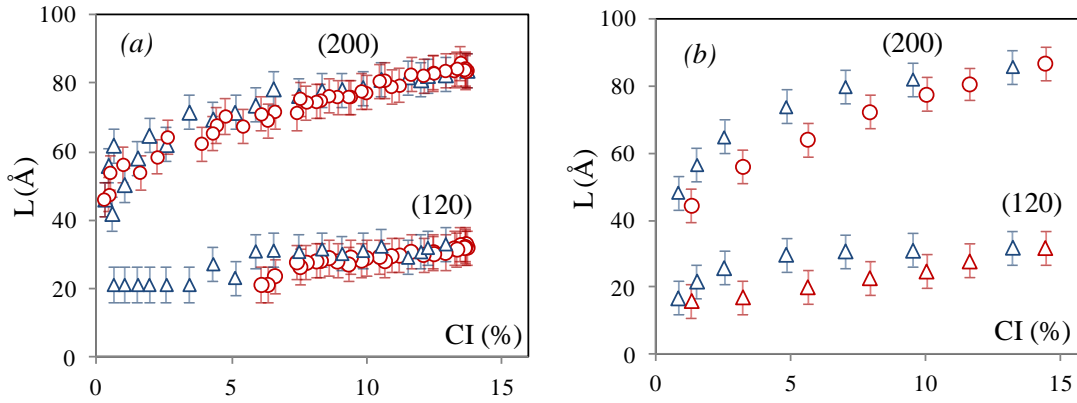
## 9. Complementary results

### 9.1. Supercooling and superstraining

In the present paper we proposed that crystallization (melting) during cooling (heating) at fixed stretching ratio or loading (unloading) at fixed temperature involves identical mechanisms. We aim to summarize here this equivalent effect on **figure C1** and **figure C2** by comparing several experiments previously presented. Experimental CI,  $L_{200}$  and  $L_{120}$  values measured during the cyclic test performed at RT from the undeformed state to  $\lambda = 6$  are presented as a function of the stretching ratio. Then, both experiments allowing crystallization (cooling) and melting (heating) in the deformed state ( $\lambda = 6$ ) are presented on the same graph. Experimental CI,  $L_{200}$  and  $L_{120}$  are shown as a function of  $T_m - T$  in order to compare the effect of a decreasing (increasing) temperature and an increasing (decreasing) stretching ratio on crystallization (melting) process.  $T_m$  is the temperature of total melting of the crystallites (namely the melting temperature  $T_{m,1}$  of the first population) for the considered stretching ratio. This one was found equal to  $110^\circ\text{C}$  at  $\lambda = 6$  (**figure 9**). This is interesting to note that, when plotted with the appropriate scale, cooling and heating processes show an hysteretic curve, which is similar to the classical one observed during the cyclic test at fixed temperature.  $L$ - $\lambda$  curves also show very similar trends. These hystereses are typical for the superstraining and supercooling phenomena which occur during crystallization/melting at fixed temperature or stretching ratio respectively. Obviously, the comparison is only valid if the same final experimental conditions are reached during both crystallization processes (here  $T = \text{RT}$  and  $\lambda = 6$ ).



**Figure C1.** CI during loading/unloading at RT from  $\lambda = 1$  to  $\lambda = 6$  (left) and during cooling from  $80^\circ\text{C}$  to RT and heating from RT to  $120^\circ\text{C}$  at  $\lambda = 6$  (right).



**Figure C2.**  $L_{200}$  and  $L_{120}$  versus CI during loading/unloading at RT from  $\lambda = 1$  to  $\lambda = 6$  (left) and during cooling from 80°C to RT and heating from RT to 120°C at  $\lambda = 6$  (right).

From a thermodynamic point of view, the consequence of the supercooling is that crystallization is ‘delayed’ as compared to the melting process, i.e. occurs only if the temperature is low enough to allow crystallization. This is due to the fact that a nucleation barrier, related to the excess surface energy of the new crystalline phase, must be crossed in order to enable the formation of a stable nucleus and allow the growth of the crystallite. In the case of SIC, the delay of crystallization can be understood as a superstraining phenomenon, i.e. that crystallization is ‘delayed’ as it occurs at higher stretching ratio than the melting process. Supercooling and superstraining are characterized by the difference  $\Delta T = T_m - T_c$  and  $\Delta\lambda = \lambda_c - \lambda_m$  respectively.  $\Delta T$  is estimated by subtracting equation 10 from 12 at a fixed stretching ratio ( $\lambda = \lambda_c = \lambda_m$ ):

$$\Delta T = \frac{\frac{T_{m,\infty}}{\Delta H_m} \left( \frac{8\sigma_l}{a_{sat,1}} + \frac{2\sigma_e}{c_{sat,1}} - \frac{4\sigma_l}{a_1^*} \right)}{1 - \frac{\nu_1 R T_{m,\infty}}{2\Delta H_m} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)} \quad (\text{A1})$$

$\Delta\lambda$  is estimated from the same equations, but considering now that the temperature is fixed ( $T = T_c = T_m$ ):

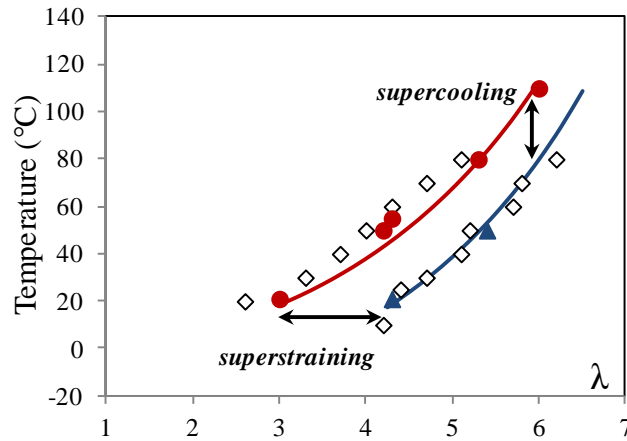
$$\lambda_{m,1}^2 + \frac{2}{\lambda_{m,1}} = \frac{2}{\nu_1 R T} \left( \frac{8\sigma_l}{a_{sat,1}} + \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m c_{sat,1}} - \frac{(T_{m,\infty} - T)}{T} \right) + 3 \quad (\text{A2})$$

$$\lambda_{c,1}^2 + \frac{2}{\lambda_{c,1}} = \frac{2}{\nu_1 R T} \left( \frac{4\sigma_l}{a_1^*} - \frac{\Delta H_m (T_{m,\infty} - T)}{T} \right) + 3 \quad (\text{A3})$$

As a first assumption,  $\Delta\lambda$  estimated for stretching ratios equal and above 3 lead to  $\lambda^2 + 2/\lambda - 3 \sim \lambda^2 - 3$ . From equations A2 and A3, the difference between the square of onset of crystallization and melting can be written as follows:

$$\lambda_{c,1}^2 - \lambda_{m,1}^2 \sim \frac{2}{v_1 RT} \left( \frac{8\sigma_l}{a_{sat,1}} + \frac{2\sigma_e}{c_{sat,1}} - \frac{4\sigma_l}{a_1^*} \right) \quad (A4)$$

A1 and A4 predict that supercooling increases with the stretching ratio and superstraining decreases by increasing the temperature. The latter is confirmed by previous experimental work <sup>12</sup>. Both effects are illustrated in **figure C2** where  $T_m$  and  $T_c$  of the first crystallite population are plotted as a function of the stretching ratio. Experimental  $T_m$  and  $T_c$  values from **figure 3** and **figure 9** are recalled.



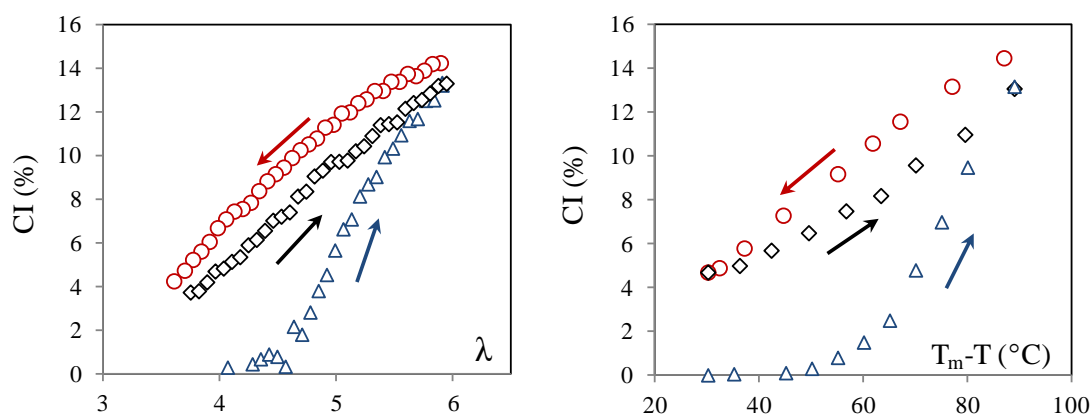
**Figure C2.** Melting and crystallization temperatures from experiments (data points) and the model (solid lines) presented in the present paper (figure 3 and figure 9).

## 9.2. Shape memory in “supercooled” or “superstrained” state

In the previous paper, the effect of loading and unloading phases at room temperature was tested and shape memory effect was observed. This was evidenced by performing loading/unloading cycles above the melting temperature of the sample. The CI evolution during crystallization/melting and re-crystallization above  $\lambda_m$  at RT is recalled on **figure C3a**. The idea here is to apply an analogous procedure (**figure C3b**), but now the cycle can be seen as a thermal cycle performed below the melting temperature  $T_m$ . The sample is stretched at  $\lambda = 6$  and at  $80^\circ\text{C}$ , in order to avoid crystallization during the stretching, then cooled down to RT in the deformed state. The sample is then heated at  $T = 80^\circ\text{C}$ . At this stage, the crystallites are only partially melted because the temperature is still above the melting temperature at  $\lambda = 6$  ( $T_m = 110^\circ\text{C}$ ). Finally, the sample is again cooled down to RT. During this re-crystallization, for a given temperature the CI is higher than during the first crystallization from the amorphous state. This enhancement of SIC process during cycle above  $T_m$  at  $\lambda = 6$  is comparable to that observed for the cycle above  $\lambda_m$  at RT. These experiments show



that crystallization is enhanced if started from a partially crystallized state (i.e. a stretched state). This behaviour is not predicted by the model and might be explained by a memory effect. When the stretching ratio (or temperature) is not low (high) enough, macromolecules keep the memory of their alignment, which decreases the nucleation barrier necessary to re-crystallize.



**Figure C3.** Evolution of CI during mechanical cycle at RT (a) or (b) during thermal cycle at  $\lambda = 6$ . Crystallization (triangle symbols), melting (circle symbols) and re-crystallization (diamond symbols).

## 10. References

1. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Rubber Chem. Technol.* **77** (2), 303-316 (2004).
2. E. H. Andrews, P. J. Owen and A. Singh, *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.* **324** (1556), 79-97 (1971).
3. A. N. Gent, *Journal of Polymer Science* **18** (89), 321-334 (1955).
4. A. N. Gent, *Transactions of the Faraday Society* **50** (5), 521-533 (1954).
5. J. M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal and C. Gauthier, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **45** (8), 955-962 (2007).
6. P. J. Phillips and N. Vatansever, *Macromolecules* **20** (9), 2138-2146 (1987).
7. B. C. Edwards, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **13** (7), 1387-1405 (1975).
8. E. H. Andrews, *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.* **277** (1370), 562-570 (1964).
9. J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein and P. A. Albouy, *Macromolecules* **39** (24), 8356-8368 (2006).
10. S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, M. Tosaka, S. Poompradub, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Macromolecules* **38** (16), 7064-7073 (2005).
11. P. A. Albouy, J. Marchal and J. Rault, *Eur. Phys. J. E* **17** (3), 247-259 (2005).
12. Y. Miyamoto, H. Yamao and K. Sekimoto, *Macromolecules* **36** (17), 6462-6471 (2003).
13. Rauline R. US. Patent, 5, 227, 425, (Michelin) (1993).
14. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11** (11), 521-526 (1943).
15. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
16. G. R. Mitchell, *Polymer* **25** (11), 1562-1572 (1984).
17. S. Trabelsi, Thesis, Paris 11, Orsay, 2002.
18. N. Candau, R. Laghmach, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, T. Biben and E. Munch, *Macromolecules* (2014), Article in press, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ma5006843> (Chapitre 3 du présent manuscrit).

19. L. H. Sperling, Introduction to physical polymer science. (Wiley. com, 2005).
20. J. D. Hoffman, Davis, G. T., & Lauritzen Jr, J. I., Treatise on Solid State Chemistry. (New York, 1976).
21. L. R. G. Treloar, The physics of rubber elasticity. (Oxford, UK, 1975).
22. H. G. Kim and Mandelkern, L., Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics **10** (6), 1125-1133 (1972).
23. E. N. Dalal, K. D. Taylor and P. J. Phillips, Polymer **24** (12), 1623-1630 (1983).
24. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **15** (6), 397-408 (1947).
25. N. Bekkedahl and L. A. Wood, Industrial and Engineering Chemistry **33**, 381-384 (1941).
26. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, Macromolecules **36** (24), 9093-9099 (2003).
27. W. R. Krigbaum and R. J. Roe, Journal of Polymer Science Part A-General Papers **2** (10P), 4391-4414 (1964).
28. A. N. Gent, S. Kawahara and J. Zhao, Rubber Chem. Technol. **71** (4), 668-678 (1998).
29. K. Bruning, K. Schneider, S. V. Roth and G. Heinrich, Macromolecules **45** (19), 7914-7919 (2012).
30. M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda and N. Ohta, Polymer **53** (3), 864-872 (2012).
31. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, J. Ferreira, E. Munch and C. Rochas, Polymer **53** (13), 2540-2543 (2012) (Chapitre 7 du présent manuscrit).
32. P. A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau and P. Sotta, Polymer **53** (15), 3313-3324 (2012).



---

# 5.

## *Evolution of the stretching ratio at SIC onset of natural rubber on a large range of strain rate and temperature*

---

Précédemment, nous avons décrit la SIC dans des conditions d'essai considérées comme étant proches du 'quasi-statique'. Dans cette description, le processus de cristallisation est alors principalement contrôlé par la nucléation successive de populations de cristallites. La vitesse de croissance des cristallites est considérée comme instantanée, c'est-à-dire plus rapide que la vitesse de traction appliquée. La cristallisation sous tension du caoutchouc naturel est à présent étudiée dans une gamme de vitesse de déformations plus élevée, c'est-à-dire plus proche de celles subies par le matériau en conditions réelles de sollicitation dans un pneumatique. Du point de vue expérimental, des méthodes d'analyses variées mais principalement indirectes, telles que l'échauffement ou la réponse mécanique, sont utilisées afin de détecter l'effet de la vitesse de sollicitation sur la capacité du NR à cristalliser sous tension. De plus, une loi cinétique basée sur l'approche thermodynamique développée dans les chapitres précédents, et couplée à une cinétique de diffusion, est discutée au regard des données expérimentales.

# Chapitre 5. Evolution of the stretching ratio at SIC onset of natural rubber on a large range of strain rate and temperature

Nicolas Candau <sup>a,b</sup>, Laurent Chazeau <sup>a,b</sup>, Jean-Marc Chenal <sup>a,b</sup>, Catherine Gauthier <sup>c</sup>, Rabia Laghmach <sup>b,d</sup>, Thierry Biben <sup>d</sup>, Etienne Munch <sup>c</sup>

Submitted to European Polymer Journal

<sup>a</sup>Université de Lyon, CNRS

<sup>b</sup>MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, France

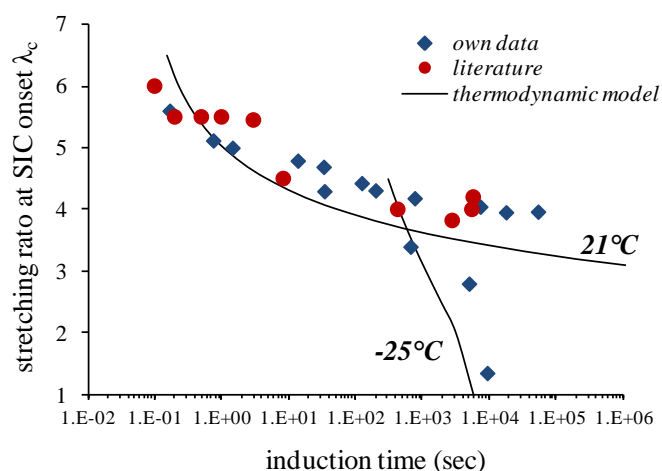
<sup>c</sup>Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de technologies, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9, France

<sup>d</sup>Institut Lumière Matière, UMR5306 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 69622 Villeurbanne Cedex, France

## Table of Contents

Abstract.....	141
1. Introduction.....	141
2. Material and experiments.....	142
2.1. Materials.....	142
2.2. In situ WAXS.....	143
2.3 Mechanical characterization.....	143
2.4. Infrared thermography coupled with mechanical tests.....	143
3. Experimental results.....	144
3.1. Onset of SIC detected by WAXS.....	144
3.2. Onset of SIC detected by mechanical relaxation.....	146
3.3. Onset of SIC detected by temperature variation.....	146
3.4. Effect of strain rate on the onset of SIC.....	148
3.5. Combined effects of strain rate and temperature.....	149
3.6. Discussion.....	151
4. Conclusion.....	156
5. Acknowledgements.....	157
6. References.....	157

## Abstract



Strain induced crystallization (SIC) of natural rubber (NR) has been studied in a large range of strain rates (from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ ) combining complementary experimental techniques: in situ wide angle X-rays scattering (WAXS), mechanical and thermal analysis. The study is focused on the effect of the strain rate on the stretching ratio at SIC onset ( $\lambda_c$ ) for temperatures varying from  $-40^\circ\text{C}$  to  $80^\circ\text{C}$ . The plot of  $\lambda_c$  versus stretching time at a given temperature allows experimentally evidencing the transition from the so-called quasi-static conditions to the dynamic ones. For instance, at room temperature, quasi-static conditions are fulfilled when experimental times are of the order or above  $10^3 / 10^4$  seconds. Below this limit,  $\lambda_c$  is significantly increased. To further analyse these data, a theoretical approach, derived from the Hoffman-Lauritzen equation, has been developed. It suggests that the delay of crystallization at room temperature is mainly due to a delay of nucleation, which is 'forced' to occur at larger stretching ratios when strain rate is increased. For the highest strain rates, the experimental time needed to observe SIC reaches a threshold value ( $\sim 50$  msec). In these conditions, nucleation becomes instantaneous and this time is thus likely related to diffusion of molecules.

## 1. Introduction

Most of the studies devoted to strain induced crystallization (SIC) are performed in so-called "quasi-static" conditions: they are carried out at sufficiently low strain rates to lead to a crystallization level which is roughly stable, at a given stretching ratio, over a time range of the order of the experimental time. Such experiments represent the main contribution of the literature to the study of SIC<sup>1-10</sup>. Nevertheless, the dynamic character of SIC in vulcanized natural rubber (NR)<sup>11, 12</sup> was evidenced few years after its discovery in 1925<sup>13</sup>. It was shown that SIC of NR requires only very short 'time lag' to occur, as soon as the stretching ratio is high enough. Several studies have also analyzed the stretching ratio at the crystallization onset  $\lambda_c$  as a function of the strain rate. It was shown an increase of this parameter with the strain rate for NR<sup>5</sup>, synthetic rubber<sup>14</sup> or filled NR<sup>15</sup>. Thanks to in situ WAXS measurements<sup>16</sup> or through infra-red analysis<sup>17</sup>, the shortest time lag necessary for

the appearance of SIC is around several decades of milliseconds for a sample of NR stretched at a stretching ratio of 5, at room temperature (more details on these pioneering works are given in a recent review<sup>18</sup>). This range of induction time was confirmed by recent in situ WAXS experiments using the stroboscopic technique<sup>19, 20</sup> or impact tensile test<sup>21, 22</sup>. However, some questions remain unsolved. In particular, what is the physical meaning of quasi-static and dynamic conditions when considering SIC? What are the parameters that control SIC kinetics? Such questions are particularly important for rubber applications, where the material is submitted to dynamic strain over an extremely large frequency range. Moreover, it is noteworthy that there is no study presenting SIC over a sufficiently large frequency range, to define properly what might be qualified as “quasi-static conditions”, or in other words when such approximation is relevant.

Thus, this work presents a SIC study over a strain rates range of around six decades. This is made possible by combining several experimental techniques of detection such as WAXS analysis, mechanical and thermal characterizations. In order to clarify the respective contributions of nucleation and diffusion in the SIC kinetics, the combined effects of temperature (from -40°C to 80°C) at different strain rates is also investigated. These contributions are finally quantified through a Hoffman-Lauritzen type description adapted to SIC. This approach is partly based on a thermodynamic development presented in previous papers<sup>23, 24</sup>. It is coupled in the present study with the WLF diffusion equation. The deduced interpretations should be useful to understand which parameters control the initiation of SIC in tire applications.

## 2. Material and experiments

### 2.1. Materials

*The studied material is a vulcanized unfilled natural rubber. The material recipe is the following: rubber gum (100 phr) which is a Technically Specified Rubber (TSR20) provided by Michelin Tire Company, stearic acid (2 phr), ZnO (1.5 phr), 6PPD (3 phr), CBS (1.9 phr) and sulfur (1.2 phr) (where phr means g per 100 g of rubber). The material has been processed following the Rauline patent<sup>25</sup>. First, the gum is introduced in an internal mixer and sheared for 2 min at 60°C. Then, the vulcanization recipe is added and the mix is sheared for 5 min. Afterward, the material is sheared in an open mill for five minutes at 60°C. Sample sheets are then obtained by hot pressing at 170°C during 13 min. Dumbbell-shaped samples, with a 6 mm gauge length ( $l_0$ ) and 0.8 mm thickness, are machined. The number density of the elastically effective subchains (so-called hereafter average network chain density  $\nu$ ) was estimated from the swelling ratio in toluene and from the Flory – Rehner equation<sup>26</sup> and found equal to  $1.4 \times 10^{-4}$  mol.cm<sup>-3</sup>. This density is tuned so that (i) it promotes the development of strain induced crystallization<sup>4</sup> and (ii) it is high enough to avoid an inverse yield effect<sup>27</sup>. In order to avoid microstructure modification during the different mechanical tests, i.e. an uncontrolled Mullins effect, the samples are stretched four times up to stretching ratio ( $\lambda = 7$ ) higher than the maximum stretching ratio reached during the in situ cyclic tests ( $\lambda = 6$ ).*

## 2.2. In situ WAXS

The *in situ* WAXS experiments are carried out on the D2AM beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The X-ray wavelength is 1.54 Å. Because of a limitation due to the relatively long detection times (several seconds) of the CCD camera, *in situ* WAXS are only performed at low strain rates ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

The two-dimensional (2D) WAXS patterns are recorded by a CCD camera (Princeton Instrument). The beam size is small enough ( $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ) to avoid superimposition with the scattered signal. The background, (i.e. air scattering and direct beam intensities) is properly measured in absence of any sample. It can then be subtracted to the total intensity scattered in the presence of the rubber sample. The corrected scattering intensity is finally normalized by the thickness and the absorption of the sample. Each scattering pattern is integrated azimuthally. The deconvolution of the curve  $I=f(2\theta)$  enables the extraction of the intensity at the peak top and the width at half height of each crystalline peak and the intensity at the peak top of the amorphous phase. The crystallinity index  $CI$  is then determined as follows <sup>28</sup>:

$$CI = \frac{I_{a0} - I_{a\lambda}}{I_{a0}} \quad (1)$$

where  $I_{a0}$  and  $I_{a\lambda}$  are the intensity of the amorphous phase at the peak top in the unstretched state and the stretched state, respectively.

## 2.3 Mechanical characterization

The EPLEXOR® 500 N of Gabo Qualimeter society (Ahlden, Germany) is used in order to carry out mechanical characterization at different temperatures. Mechanical tests consist of a monotonic stretching at various strain rates, from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  and from the relaxed state up to the maximum stretching ratio  $\lambda = 6$ . Before each tensile test, a soak time of five minutes guarantees that the desired temperature (from  $-40^\circ\text{C}$  to  $80^\circ\text{C}$ ), obtained by air circulation, is homogeneous in the oven. To perform experiments at highest strain rates, ranging from  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ , mechanical characterization is carried out thanks to an MTS tensile test machine. For all the mechanical tests, the tensile force is converted into nominal stress  $\sigma = F/S_0$ . Stress is then plotted as a function of the nominal stretching ratio  $\lambda = l/l_0$ .  $\lambda$  is accurately measured by videoextensometry.

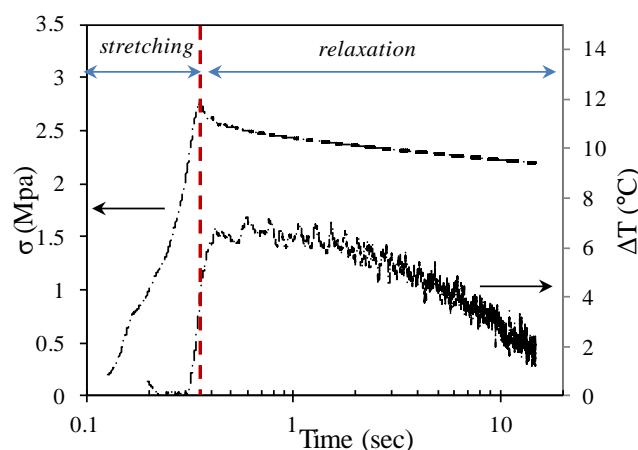
## 2.4. Infrared thermography coupled with mechanical tests

For the highest strain rates, ranging from  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ , coupled mechanical and thermal characterization is carried out thanks to an MTS tensile test machine. Two types of mechanical tests are performed: (i) Stretching/unstretching, (ii) stretching and relaxation in the deformed state. The temperature increase on the samples surface during such tests is measured thanks to an infrared pyrometer (Microepsilon, CTF3-C3) whose acquisition time is equal to 9 msec.

Obviously, direct deduction of the stretching ratio at SIC onset ( $\lambda_c$ ) from the surface temperature variation is pertinent when the sample is not too far from adiabatic conditions. In order to determine the range of the experimental time for which such



conditions are respected, a sample is stretched at the maximum strain rate allowed by the device ( $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ , i.e. an equivalent stretching time of 0.3 s), and at the maximum stretching ratio ( $\lambda = 6$ ) to induce a maximum temperature variation. The sample is then maintained in the deformed state. **Figure 1** presents the evolution of the stress and temperature variation of the surface of the sample ( $\Delta T$  equal to  $T - 294\text{K}$ ) as a function of the time.  $\Delta T$  increases during the stretching ( $+3^\circ\text{C}$ ). It continues to increase significantly during the very beginning of the relaxation phase ( $+3^\circ\text{C}$ ), i.e. from 0.3 sec to 0.5 sec. During such short times, the stress significantly decreases from 2.75 to 2.55 MPa. The temperature evolution is well explained by an increase of the crystallinity. From 0.5s to 1s, temperature variations slow down and reach a plateau. This suggests that CI still increases but much more slowly. After 1s, temperature decreases down to room temperature. During this time, heat generated by crystallization and accumulated in the sample begins to dissipate in the room. Thus, this 1 second is a good estimate of the time below which the adiabatic conditions can be assumed.



**Figure 1.** Stress (dash dotted line) and surface temperature variation (solid line) versus time for a sample of NR stretched at high strain rate ( $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ ) and relaxed at  $\lambda = 6$ .

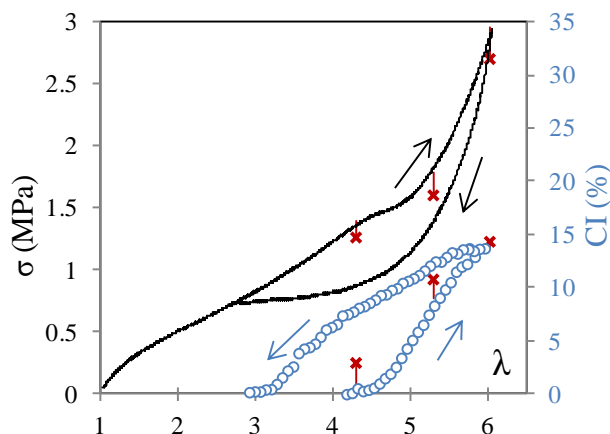
### 3. Experimental results

#### 3.1. Onset of SIC detected by WAXS

We first present SIC phenomenon in common experimental conditions, i.e. a cyclic deformation at room temperature and low strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). **Figure 2** shows the nominal stress and the crystallinity index (CI) plotted as a function of the stretching ratio. In these conditions, the stretching ratio at the SIC onset ( $\lambda_c$ ) is around 4.3. Above this value, CI increases and reaches a maximum of 14% at  $\lambda$  equal to 6. From a mechanical point of view, the effect of SIC is twofold. Formation of oriented crystallites first decreases the local stretching ratio of the non crystallizable chains <sup>5, 8, 14, 29</sup>. Secondly, at higher stretching ratios ( $\lambda$  above 5) the increasing

number of crystallites, which may act as new crosslinks, take part to an increase of the local stretching ratio <sup>6</sup>. This scheme explains that the stress first decreases and then increases in contrast to an amorphous rubber for which we observe the classical hyper-elastic behaviour. During unloading, CI decreases and crystallites totally melt at  $\lambda$  equal to 3, showing an hysteresis curve. The stress- $\lambda$  curve also exhibits an hysteretic shape and the material recovers its hyper-elastic behaviour at  $\lambda$  equal to 3, i.e. when the last crystallites melt. Crystallization is a kinetic process involving an energy barrier related to the surface energy of the crystallites. Thus, crystallization is delayed, i.e. needs an excess stretching ratio to occur. Such “superstraining effect” is similar to the supercooling effect that occurs during thermal crystallization. This explains the observed CI hysteresis. This also means that crystallization strongly depends on the strain rate.

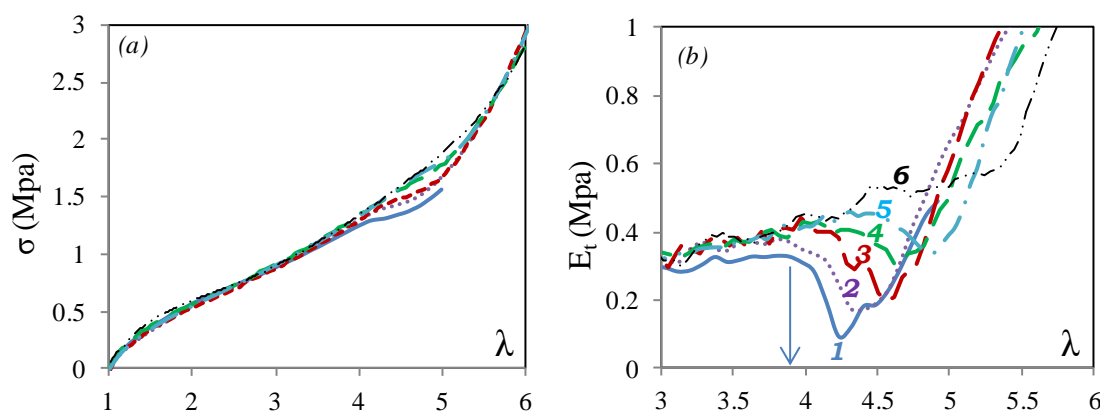
The kinetics nature of SIC can also be evidenced by stretching a NR sample at low strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and let it relax in the deformed state. CI still increases and stress decreases during the relaxation phase. It is to note that the stress relaxation measured on a totally amorphous sample (i.e. stretched at  $80^\circ\text{C}$ ) is negligible compared to the one observed on a crystallized sample, so as the stress relaxation observed here is due to SIC. The CI increase is particularly important for the lowest pre-stretching. This suggests that the stretching ratio at SIC onset is strongly dependent on the experimental time, i.e. on the strain rate. Indeed, if a NR sample is now stretched at higher strain rate ( $1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), in spite of the weak difference between these two strain rates (less than one decade), crystallization occurs at slightly larger stretching ratio for the test at the highest strain rate, i.e.  $\lambda_c$  is delayed from 4.3 to 4.4 (unpresented data).



**Figure 2.** CI (circle symbols) and stress (solid line) versus  $\lambda$ , during a cyclic deformation of NR sample at room temperature, with the strain rate  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Cross symbols indicate the CI and stress values measured after 5 minutes of relaxation of NR samples stretched from  $\lambda = 1$  up to  $\lambda = 4.3$ ,  $5.3$  and  $6$  at room temperature and with the same strain rate.

### 3.2. Onset of SIC detected by mechanical relaxation

In order to observe a more noticeable effect of the strain rate, samples are now stretched at room temperature in a wider range of strain rates (from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ). Stress-strain curves ( $\sigma$ - $\lambda$ ) are plotted in **figure 3**. As previously mentioned, SIC is associated with a stress relaxation followed by a hardening. The relaxation intensity as well as the hardening are progressively decreased by an increase of the strain rate. This is explained by a lower crystallinity. The stretching ratio associated with the beginning of the mechanical relaxation can be considered as a good estimate of  $\lambda_c$ . It is more accurately deduced from the evolution of the tangent modulus  $E_t$ , equal to  $d\sigma/d\lambda$ , as a function of the stretching ratio (**figure 3b**).  $\lambda_c$  is estimated as the stretching ratio at which  $E_t$  reaches a maximum before the relaxation (see vertical arrow as exemplified in **figure 3b** for the lowest strain rate), i.e. when its derivative is equal to zero. The mechanical responses corresponding to the previous in situ WAXS experiments are also plotted (curve 3 and 4). A good agreement is found between both methods for the estimate of  $\lambda_c$ . On curve 6 of **figure 3b** (highest strain rate), the relaxation phenomenon (i.e. decrease of  $E_t$ ) is not clearly evidenced. Thus, at this strain rate, this method appears to be inappropriate to accurately detect the beginning of SIC. At least, the value of  $\lambda_c$  should be confirmed by a complementary experiment. This can be done by a thermal analysis of SIC process as proposed in the following section.

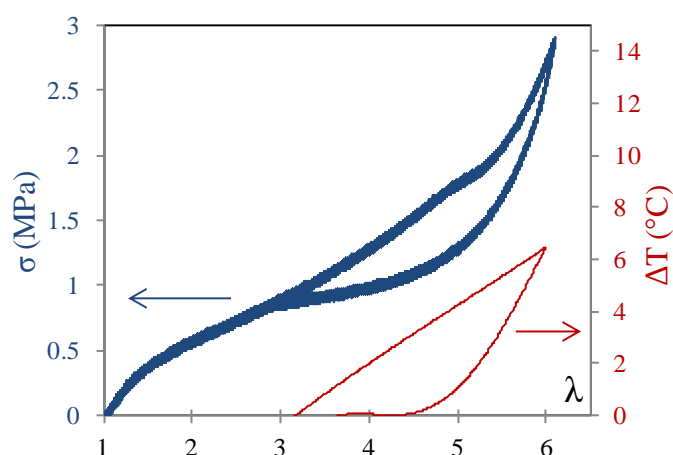


**Figure 3.**  $\sigma$ - $\lambda$  curves (a) and  $E_t$ - $\lambda$  curves (b) for different strain rates:  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (1),  $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (2),  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (3),  $1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (4),  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  (5) and  $2.8 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  (6). The vertical arrow indicates the value of  $\lambda_c$  for the lowest strain rate.

### 3.3. Onset of SIC detected by temperature variation

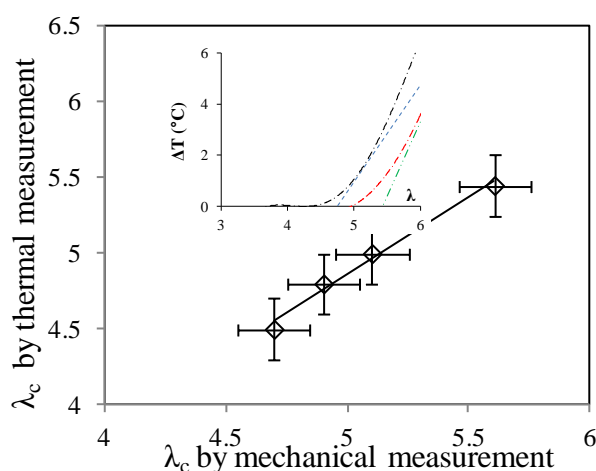
Crystallization is an exothermic phenomenon and consequently has a thermal signature. Mitchell was the first to study SIC from the temperature variations of the sample surface<sup>17</sup>. A similar approach is used in the present study. **Figure 4** presents the evolution of the mechanical and thermal responses of a NR sample stretched and unstretched at  $1.4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  from  $\lambda = 1$  to  $\lambda = 6$ . The typical correlation between the mechanical and crystalline hysteresis presented in **figure 2** is also found between the mechanical and thermal ones: (i) the beginning of the mechanical relaxation and of

the temperature increase are concomitant and (ii) both hysteresis loops close at similar stretching level. Viscoelasticity has only a weak thermal effect compared to crystallization, since as soon as crystallinity has disappeared, both loading and unloading curves are superimposed. This quasi-exclusive contribution of crystallization in the thermal hysteresis was nicely demonstrated in recent works<sup>30, 31</sup>.



**Figure 4.** Stress and surface temperature versus stretching ratio for a NR sample stretched and unstretched at  $1.4 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

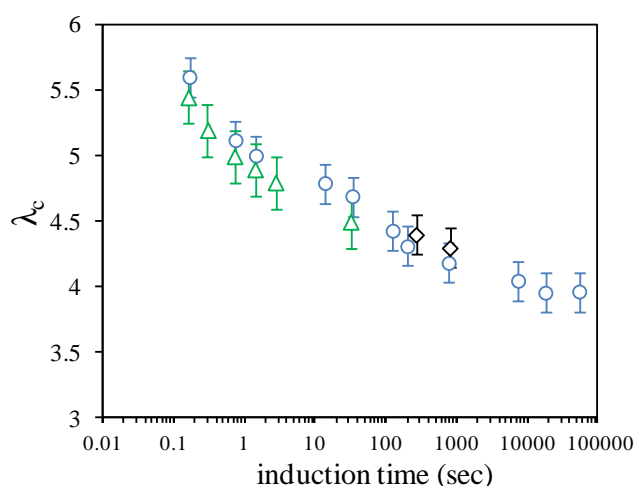
Thermal and mechanical signatures of SIC are now studied for different strain rates during the stretching phase. When the strain rate increases, the stretching ratio at which heating appears is progressively delayed (insert of **figure 5**). In the same way, the maximum heating reached at the maximum stretching ratio is decreased, suggesting a lower ability to crystallize. Taking into account the experimental uncertainties of the measurements, (in terms of stretching ratio, the error bar is  $\pm 0.15$  for mechanical tests,  $\pm 0.2$  for thermal analysis), the stretching ratios at SIC onset deduced from thermal measurements and from mechanical tests are in good agreement in the range of strain rates tested (**figure 5**).



**Figure 5.**  $\lambda_c$  extracted from thermal measurements versus  $\lambda_c$  from mechanical tests for strain rates  $1.1 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$  (solid lines in insert),  $1.4 \text{s}^{-1}$  (dotted lines in insert),  $5.6 \text{s}^{-1}$  (dash dotted lines in insert) and  $2.8 \times 10^1 \text{s}^{-1}$  (double dash dotted lines in insert).

### 3.4. Effect of strain rate on the onset of SIC

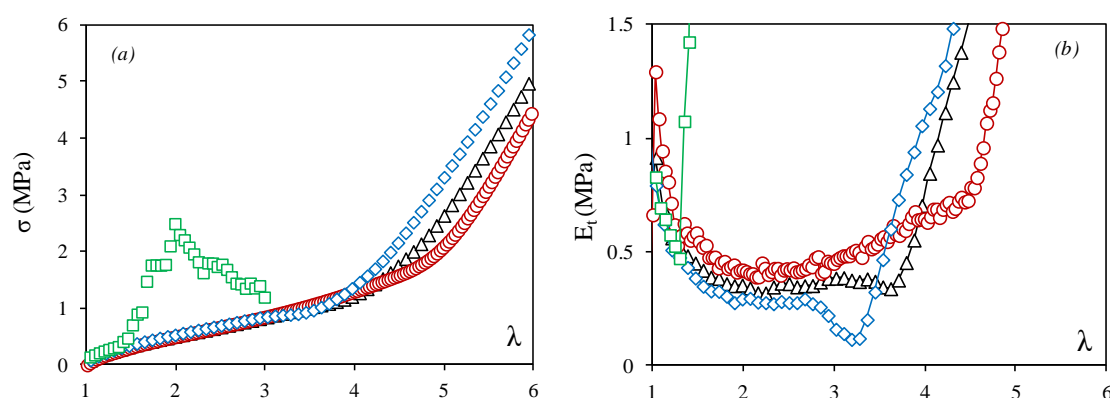
$\lambda_c$  extracted from mechanical, thermal and WAXS analysis, are now plotted as a function of the time needed to reach this stretching ratio (calculated as the ratio of  $(\lambda_c - 1)$  by  $d\lambda/dt$ ). This so-called induction time is therefore the time at which SIC appears. As shown in **figure 6**, above a critical induction time around  $10^3 / 10^4$  sec, SIC is poorly affected by the strain rate. This time can be defined as the limit time above which the experiment can be considered in “quasi-static” conditions. Below it, the stretching ratio at SIC onset is progressively and significantly increased up to a maximum value of 5.6 (for the strain rate range studied). Theoretically, SIC can be delayed due to a delay of the crystallite nucleation, and (or) a delay of crystallite growth. As a first approximation, growth process is assumed instantaneous during stretching at room temperature and strain rates close to quasi-static conditions. This means that SIC at room temperature is likely controlled by the nucleation process, which mainly depends on the stretching ratio. This is consistent with the study of Andrews<sup>32</sup>. One can also wonder what is the role of the diffusion of the macromolecules, which is commonly related to the characteristic time of the  $\alpha$  relaxation of the chain segments. It can be considered as instantaneous for experiments carried out in quasi-static conditions. However, at high strain rates (corresponding to stretching times much lower than  $10^3/10^4$  sec) diffusion kinetics might play a role in the crystallization kinetics, and even potentially take control of it. For a better understanding of this phenomenon, the following paragraph is devoted to the combined effects of temperature and strain rate on SIC kinetics.



**Figure 6.**  $\lambda_c$  versus the stretching time deduced from WAXS (diamond symbols), mechanical relaxation (circle symbols) and temperature variations (triangle symbols).

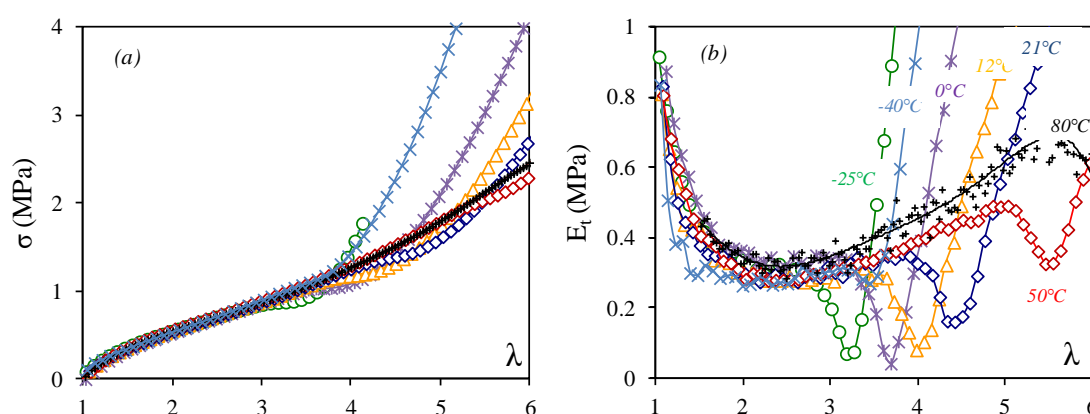
### 3.5. Combined effects of strain rate and temperature

The effect of the strain rate on  $\lambda_c$  is now studied at different temperatures varying from  $-40^{\circ}\text{C}$  to  $80^{\circ}\text{C}$ . They are deduced from the mechanical relaxation for strain rates ranging from  $5.56 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The stress is corrected from the temperature effect on the entropic elasticity through a correcting factor equal to room temperature over  $T$ . Similarly to tests at room temperature (**figure 3**), the evolution of the tangent modulus during loading at  $-25^{\circ}\text{C}$  exhibits both relaxation and hardening (**figure 7**). This is true for the different strain rates, except the lowest one ( $5.56 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). For this test, stress relaxation is not observed whereas hardening effect is stronger. Such hardening can be explained by the fact that, at  $-25^{\circ}\text{C}$ , part of the crystallization is thermally induced and leads to a high CI content. The Yield effect observed above  $\lambda = 2$  is typical of the microstructural modification of the crystalline microstructure of a semi-crystalline polymer during stretching.



**Figure 7.**  $\sigma$  and  $E_t$  versus  $\lambda$  during stretching at  $-25^{\circ}\text{C}$  for strain rates varying from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . In insert, the corresponding stress-strain curves.

Now, for a sufficiently slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ),  $\lambda_c$  progressively increases when temperature increases from  $-25^\circ\text{C}$  to  $80^\circ\text{C}$  and when temperature decreases from  $-25^\circ\text{C}$  to  $-40^\circ\text{C}$ , showing a minimum value at  $-25^\circ\text{C}$  (cf. **figure 8**). It is recalled that  $T = -25^\circ\text{C}$  is the temperature at which crystallization is the fastest for unstretched polyisoprene rubber (natural or synthetic) in the undeformed state, as reported in the literature<sup>33-35</sup>. The glass transition temperature and the equilibrium melting temperature of NR give the boundary conditions for the stability of the crystalline phase. The optimum temperature is explained by the antagonistic effects of an easier chains diffusion at high temperature, and of an easier nucleus formation (associated to the jump of an energy barrier) at low temperature.

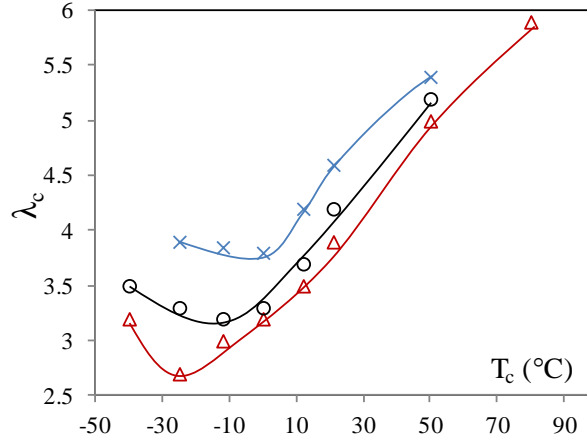


**Figure 8.** Tangent modulus versus stretching ratio during stretching performed at  $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and different temperatures. In insert are plotted the corresponding stress- $\lambda$  curves.

The combine effects of the strain rate and temperature on the value of  $\lambda_c$  are now discussed. The evolution of  $\lambda_c$  as a function of the temperature for different strain rates ( $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $1.7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) are presented in **figure 9**. All curves show a minimum  $\lambda_c$  value for a certain temperature for which crystallization is therefore optimum. For the three tested strain rates this temperature is found equal to  $-25^\circ\text{C}$ ,  $-12^\circ\text{C}$  and  $0^\circ\text{C}$  respectively.

For the lowest temperatures (closest to the glass transition), when the strain rate increases, onset of crystallization is strongly delayed because molecules involved in the formation of the first nuclei have not enough time to diffuse. For the highest temperatures, at which diffusion is eased, strain rate effects are small. In such conditions, SIC is rather limited by a too high-energy barrier for nucleation. This means that a long time is necessary to jump it. By increasing the strain rate, since the time spent at a given stretching ratio is reduced, nucleation necessarily occurs at higher stretching ratios. Then, by increasing the stretching ratio, nucleation is eased due to the decrease of the nucleation barrier. This can explain why SIC can finally occur at high stretching ratio, even for short experimental times. The increase of the optimum temperature of crystallization with strain rate is likely explained by the fact that diffusion and nucleation rates are not identically affected by temperature and

stretching ratio. This point is discussed via a thermodynamic description in the following.



**Figure 9.**  $\lambda_c$  versus  $T_c$  for various strain rates:  $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (triangle symbols),  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (circle symbols), and  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  (cross symbols). Lines are guides for the eyes.

### 3.6. Discussion

Our aim now is to evaluate, from a thermodynamic point of view, the kinetics of the incipient crystallites (i.e. related to  $\lambda_c$ ). According to the theory of phase transition <sup>36</sup>, crystallization kinetics depends on the nucleation barrier which needs to be crossed. Because only  $\lambda_c$  is considered here, the energetic formalism for primary nucleation is used (in this description, all faces are free to grow as no foreign nucleus is pre-existent). Following the theoretical developments of reference 23, the nucleation barrier  $\Delta\varphi^*$  can be written:

$$\Delta\varphi^* = \frac{32\sigma^2\sigma_e}{\left[\frac{\nu_1 RT_c}{2} \left(\lambda_c^2 + \frac{2}{\lambda_c} - 3\right) + \Delta H_m \frac{T_{m,\infty} - T_c}{T_{m,\infty}}\right]^2} \quad (2)$$

Nucleation is eased, i.e.  $\Delta\varphi^*$  is lowered, when surface energies are low and when the entropic energy term (or strain energy) and the enthalpic term (temperature dependent) are high.  $\Delta H_m$  is the melting enthalpy ( $\Delta H_m = 6.1 \times 10^7 \text{ J.m}^{-3}$  <sup>37</sup>),  $T_{m,\infty}$  is the melting temperature of the infinite crystal in the undeformed state ( $T_{m,\infty} = 35.5^\circ\text{C}$  <sup>38</sup>),  $R$  ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) is the constant of the perfect gases.  $\sigma_l = 0.0033 \text{ J.m}^{-2}$  and  $\sigma_e = 0.0066 \text{ J.m}^{-2}$  are the lateral and chain end surface energies. Their values are deduced from the Thomas-Stavley relationship <sup>39</sup> and from the assumption that  $\sigma_e$  is almost equal to twice  $\sigma_l$  as proposed in a previous work <sup>23</sup>.

A special attention is given to the estimate of  $\nu_1$ , the network density of the first chains involved in SIC (in  $\text{mol.cm}^{-3}$ ). One of the basic interpretations of SIC



phenomenon, proposed by Toki <sup>40</sup> and Tosaka <sup>41</sup>, is to consider that highly stretched molecules, i.e. the shortest ones, are the first that nucleate. This is likely due to a strong heterogeneity of the chain length in NR sample. In a previous study <sup>23</sup>, we developed an approach following this point of view, and estimated the value of the network chain density of the first molecules involved in SIC process ( $\nu_1 \sim 4.1 \times 10^{-4}$  mol.cm<sup>-3</sup>).

The nucleation probability  $N_1$  can be estimated with a Boltzmann's type equation:

$$N_1 = \exp\left(\frac{-\Delta\phi^*}{k_B T_c}\right) \quad (3)$$

$k_B = R/N_a$  is the Boltzmann constant and  $N_a$  the Avogadro constant. The crystallization rate is then defined as follows <sup>14, 39</sup>:

$$\dot{N} = \dot{N}_0 D_1 N_1 \quad (4)$$

Where  $\dot{N}_0$  is a constant,  $D_1$  is a diffusion (or transport) term derived from WLF equation. This empirical relationship <sup>42</sup> allows estimating the dependence of the relaxation time with temperature, when this one is above the glass transition temperature  $T_g$ . According to Miyamoto et al. <sup>14</sup>,  $D_1$  can be written:

$$D_1 = \exp\left(\frac{C_1(T_c - T_0)}{C_2 + T_c - T_0}\right) \quad (5)$$

Rigorously, the diffusion term is not equal but proportional to the exponential term. Actually, this coefficient is included in the global pre-factor called  $\dot{N}_0$ .  $C_1 = 8.86 \ln 10$  and  $C_2 = 101.6 \text{K}$  are the WLF constants and  $T_0 = T_g + 50 \text{K}$  is the reference temperature <sup>42</sup>.  $T_g$  is equal to  $-73^\circ\text{C}$  for NR sample <sup>35, 43</sup>. The segmental mobility is assumed independent on the stretching ratio <sup>44, 45</sup>. The  $\alpha$  relaxation of chain segments is not the unique relaxation mode that characterizes the movement of the polyisoprene chain. The polyisoprene chain of natural <sup>46</sup> or synthetic <sup>47</sup> rubber also exhibits a normal mode relaxation associated with the translational motion of the whole chain. However, whatever the type of relaxation chosen in the present description, the dependence of the diffusion term with temperature remains the same. This is due to the assumed proportionality between normal and segmental relaxation times.

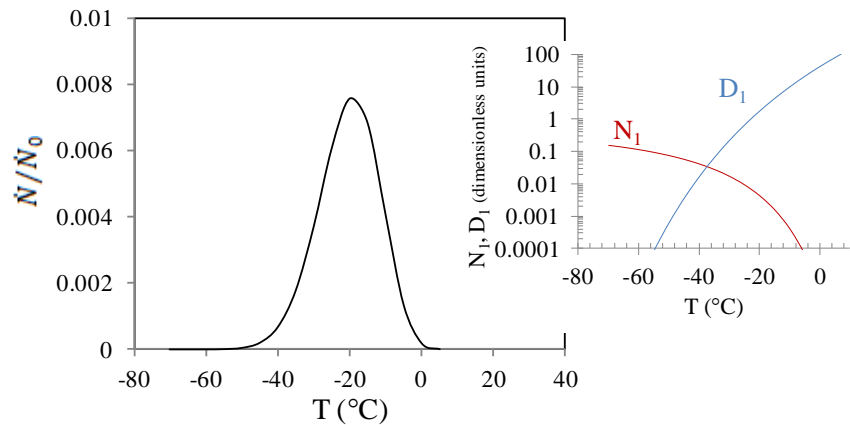
The induction time  $\tau$  needed to observe crystallization can be roughly estimated from:

$$\tau \propto 1/(\dot{N}_0 D_1 N_1) \quad (6)$$

$\dot{N}_0$  being unknown, one can deduce it from the time  $\tau_0$  needed to experimentally detect crystallization at  $-25^\circ\text{C}$  in the unstretched state:

$$\dot{N}_0 = \tau_0 D_{1,T_c=-25^\circ\text{C}} N_{1,\lambda=1,T_c=-25^\circ\text{C}} \quad (7)$$

In **figure 10**,  $\dot{N}/\dot{N}_0$  is plotted versus temperature for  $\lambda = 1$ . In insert, diffusion and nucleation terms ( $D_1$  and  $N_1$  respectively), are also plotted as a function of the temperature. The evolution of  $\dot{N}/\dot{N}_0$  with temperature presents the classical bell-shape curve with a minimum at  $-20^\circ\text{C}$  resulting from the increase of the diffusion term  $D_1$  and a decrease of the nucleation term  $N_1$  with temperature.

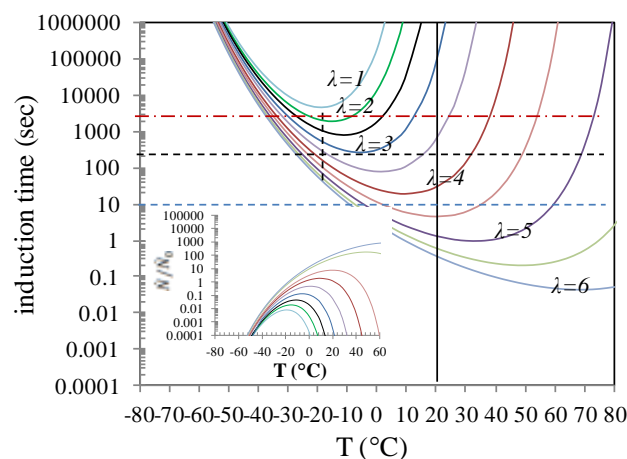


**Figure 10.** Normalized crystallization rate deduced from equation 4 in the case of thermal crystallization. In insert are given the contributions of the diffusion and nucleation terms, namely  $D_1$  and  $N_1$  respectively.

To fix the time scale,  $\tau_0$  is taken equal to 5000 seconds according to the work of Chenal et al. <sup>4</sup>. The induction time is then plotted in **figure 11** as a function of the temperature for different stretching ratios (in insert is given the corresponding normalized rate of crystallization). Practically, this corresponds to an instantaneous stretching with a sufficiently high temperature to avoid any crystallization, followed by a quenching at the desired temperature of crystallization.

The influence of the stretching ratio on the induction time is particularly important when temperature is high enough to consider the diffusion as an instantaneous process. In that case, the acceleration of SIC kinetics is due to the increasing contribution of the strain energy, leading to a decrease of the nucleation barrier energy (equation 2). For temperatures close to  $T_g$ , all the curves converge and describe a slow kinetics because diffusion becomes a limiting parameter for crystallization. For

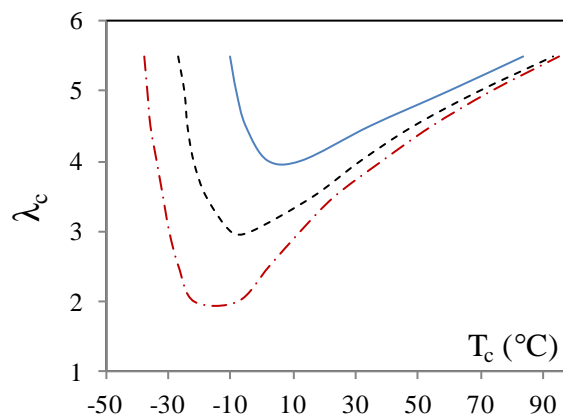
a given stretching ratio, the induction time shows a minimum value, corresponding to the fastest kinetics of crystallization.



**Figure 11.** Induction time ( $\tau$ ) calculated for stretching ratios varying from  $\lambda = 1$  to  $\lambda = 6$ . Horizontal lines give an estimate of  $\lambda_c$ - $T_c$  curves for different induction times (figure 12). Vertical lines give an estimate of  $\tau$ - $\lambda_c$  curves (figure 13). In insert, the corresponding normalized rate of crystallization versus temperature.

From the horizontal lines in **figure 11**, the effect of the temperature on  $\lambda_c$  can now be evaluated for different induction times (**figure 12**). These times are chosen to correspond to the range of the experimental times needed to crystallize NR samples for the three strain rates previously tested (cf. **figure 9**). It is clearly evidenced that the optimum temperature is shifted to a higher value when the induction time decreases (i.e. when  $\lambda_c$  increases). This confirms the experimental results (**figure 9**). This is due to an increasing contribution of the nucleation term (through the increase of the strain energy) when nucleation is forced to occur at higher stretching ratio.

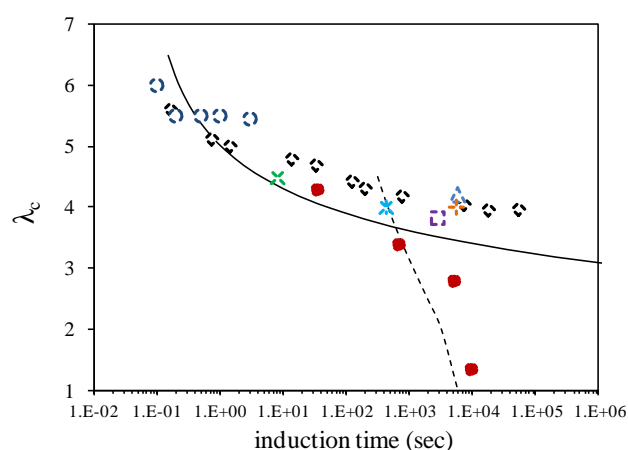
For the highest temperatures, the stretching ratios at SIC onset for the different induction times continuously get closer and converge for high temperatures. At these temperatures, SIC kinetics is controlled by nucleation, whose strain energy is high in order to compensate the decrease of the enthalpic energy. Thus a supplementary increase due to a faster induction time (equivalent to a higher strain rate) is thus negligible.



**Figure 12.**  $\lambda_c$  versus  $T_c$  calculated for three induction times in the range of the time needed for crystallization for the three strain rates (figure 9): 10 sec (solid line), 250 sec (dotted line) and 2500 sec (dash dotted line).

From the vertical lines in **figure 11**, the stretching ratio needed to observe SIC is now estimated as a function of the corresponding needed time to reach  $\lambda_c$  (**figure 13**). It is then compared to our experimental data obtained at room temperature and at  $-25^\circ\text{C}$ . Stretching ratios at SIC onset from studies of the literature performed at different strain rates and room temperature are also reported <sup>7, 8, 15, 17, 48, 49</sup>. All samples used for these studies are sulphur vulcanized natural rubber with network chain densities close to those measured in our sample explicitly, or implicitly since they have similar chemical composition. It must be noted that, except the Mitchell data <sup>17</sup> that are extracted from the thermal response,  $\lambda_c$  is estimated from in situ WAXS analysis <sup>7, 8, 15, 48, 49</sup>. One can first note a remarkable agreement of our data with literature ( $\pm 0.3$ ), in the large range of strain rates tested. The fits extracted from the Hoffman-Lauritzen approach are presented in solid and dotted lines for room temperature and  $-20^\circ\text{C}$  respectively. These two curves are in reasonably good agreement with the experimental data. At slow strain rates, they attest for the strong decrease of the crystallization onset at  $-25^\circ\text{C}$ , as compared to room temperature.

Let us now pay attention to the fastest induction times at room temperature (left side of the graph). Recent experiments performed during in situ WAXS experiments at high strain rates suggest the existence of a minimum induction time for SIC around few decades of milliseconds <sup>19-22</sup>. Such values are in agreement with the curve in **figure 13**, which seems to tend toward a threshold value for SIC induction time at high stretching ratios. Assuming that very large stretching ratio leads to  $N_1 \approx 1$ , the minimum value for the induction time is approximated by  $1/\dot{N}_0 D_1$ . It is equal to 50 msec at room temperature. Because nucleation is considered as instantaneous when it occurs at such high stretching ratios, this time is related to a characteristic time of molecular movement. Carretero and co-workers <sup>46</sup> measured, through dielectric analysis, the relaxation time of the normal mode on unstretched vulcanized NR sample at room temperature and found around 1 msec. A similar test performed on own NR samples led to close time (around 6 msec). The value found is in the range of order of the threshold value for SIC characteristic time.



**Figure 13.** Recall of  $\lambda_c$  values extracted from mechanical tests at 21°C (unfilled diamonds) and -25°C (filled circles). Data from literature are added in unfilled symbols: ref 48 (square symbol), ref 15 (plus symbol), ref 8 (triangle symbol), ref 17 (circle symbol), ref 7 (double cross symbol), ref 49 (cross symbol). Predictions of the induction time at 21°C and -20°C deduced from equation 6 and figure 11 are given in solid and dotted line respectively.

## 4. Conclusion

In order to study the effects of the strain rate on the stretching ratio at SIC onset of vulcanized NR on a large strain rate range, several experimental techniques such as WAXS, infrared thermography and mechanical characterization have been combined. It is found that the stretching ratio to observe the crystallization onset is increased with the strain rate, whatever the temperature. The so-called quasi-static conditions for stretching experiments correspond to experiments performed within experimental times above  $10^3/10^4$  seconds. To understand crystallization kinetics on a large range of strain rate and temperature, a thermodynamic approach based on the Hoffman-Lauritzen theory allows giving an expression of the induction time for crystallization as a function of the stretching ratio at the crystallization onset. This enables a good description of experiments from both our laboratory and from literature. At room temperature, the increase of the critical stretching ratio to observe crystallization at large strain rates is mainly controlled by the decrease of the nucleation barrier with the stretching ratio. Moreover, the existence of a threshold value for SIC induction time at very high stretching ratios suggests that this nucleation barrier vanishes. In that case, the threshold value of the SIC characteristic time is likely related to diffusion of molecules. The relation between molecular movements and SIC characteristic times is however not totally clear. In particular more complex chain movements such as those described by the theory of the reptation<sup>50</sup> are potentially involved in SIC kinetics. Further studies correlating WAXS in situ analysis and dielectric measurements should give interesting insights on this question.

## 5. Acknowledgements

The authors are indebted to the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) and the local contact Dr. C. Rochas for providing the necessary beam-line time and technical assistance in the experiments on the D2AM line.

## 6. References

1. S. Toki, J. Che, L. Rong, B. S. Hsiao, S. Amnuaypornsi, A. Nimpaiboon and J. Sakdapipanich, *Macromolecules* **46** (13), 5238-5248 (2013).
2. Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo and S. Kohjiya, *Macromolecules* **42** (7), 2741-2748 (2009).
3. J. M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy and Y. Bomal, *Polymer* **48** (23), 6893-6901 (2007).
4. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
5. J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein and P. A. Albouy, *Eur. Phys. J. E* **21** (3), 243-261 (2006).
6. J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein and P. A. Albouy, *Macromolecules* **39** (24), 8356-8368 (2006).
7. M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **37** (9), 3299-3309 (2004).
8. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (20), 7624-7639 (2003).
9. S. Toki, T. Fujimaki and M. Okuyama, *Polymer* **41** (14), 5423-5429 (2000).
10. I. S. Choi and C. M. Roland, *Rubber Chem. Technol.* **70** (2), 202-210 (1997).
11. J. D. Long, W. E. Singer and W. P. Davey, *Industrial and Engineering Chemistry* **26**, 543-547 (1934).
12. M. F. Acken, W. E. Singer and W. P. Davey, *Industrial and Engineering Chemistry* **24**, 54-57 (1932).
13. J. R. Katz, *Naturwissenschaften* **13**, 410-416 (1925).
14. Y. Miyamoto, H. Yamao and K. Sekimoto, *Macromolecules* **36** (17), 6462-6471 (2003).
15. S. Beurrot-Borgarino, Thesis, Ecole centrale de Nantes-ECN, Nantes, France, 2012.
16. D. J. Dunning and P. J. Pennells, *Rubber Chem. Technol.* **40** (5), 1381-1393 (1967).
17. J. C. Mitchell and D. J. Meier, *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* **6** (10PA), 1689-1703 (1968).
18. B. Huneau, *Rubber Chem. Technol.* **84** (3), 425-452 (2011).
19. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, J. Ferreira, E. Munch and C. Rochas, *Polymer* **53** (13), 2540-2543 (2012) (Chapitre 7 du présent manuscrit).
20. P. A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau and P. Sotta, *Polymer* **53** (15), 3313-3324 (2012).
21. M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda and N. Ohta, *Polymer* **53** (3), 864-872 (2012).
22. K. Bruning, K. Schneider, S. V. Roth and G. Heinrich, *Macromolecules* **45** (19), 7914-7919 (2012).
23. N. Candau, R. Laghmach, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier, T. Biben and E. Munch, *Macromolecules* (2014), Article in press, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ma5006843> (Chapitre 3 du présent manuscrit).

24. N. Candau, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier, R. Laghmach, T. Biben and E. Munch, Submitted to Polymer (Chapitre 4 du present manuscrit).
25. Rauline R. US. Patent, 5, 227, 425, (Michelin) (1993).
26. P. J. Flory and J. Rehner, J. Chem. Phys. **11** (11), 521-526 (1943).
27. P. A. Albouy, J. Marchal and J. Rault, Eur. Phys. J. E **17** (3), 247-259 (2005).
28. G. R. Mitchell, Polymer **25** (11), 1562-1572 (1984).
29. P. J. Flory, J. Chem. Phys. **15** (6), 397-408 (1947).
30. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, Polymer **54** (11), 2727-2736 (2013).
31. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, Polymer **54** (11), 2717-2726 (2013).
32. E. H. Andrews, Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci. **277** (1370), 562-570 (1964).
33. J. M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal and C. Gauthier, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. **45** (8), 955-962 (2007).
34. P. J. Phillips and N. Vatansever, Macromolecules **20** (9), 2138-2146 (1987).
35. B. C. Edwards, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. **13** (7), 1387-1405 (1975).
36. L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*. (Wiley. com, 2005).
37. H. G. Kim and Mandelkern, L, Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics **10** (6), 1125-1133 (1972).
38. E. N. Dalal, K. D. Taylor and P. J. Phillips, Polymer **24** (12), 1623-1630 (1983).
39. J. D. Hoffman, Davis, G. T., & Lauritzen Jr, J. I., *Treatise on Solid State Chemistry*. (New York, 1976).
40. S. Toki, I. Sics, S. F. Ran, L. Z. Liu and B. S. Hsiao, Polymer **44** (19), 6003-6011 (2003).
41. M. Tosaka, Macromolecules **42** (16), 6166-6174 (2009).
42. M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, Journal of the American Chemical Society **77** (14), 3701-3707 (1955).
43. E. H. Andrews, P. J. Owen and A. Singh, Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci. **324** (1556), 79-97 (1971).
44. Q. Qin and G. B. McKenna, J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. **44** (24), 3475-3486 (2006).
45. E. Munch, J.-M. Pelletier, B. Sixou and G. Vigier, Physical review letters **97** (20), 207801 (2006).
46. J. Carretero-Gonzalez, T. A. Ezquerra, S. Amnuaypornsrri, S. Toki, R. Verdejo, A. Sanz, J. Sakdapipanich, B. S. Hsiao and M. A. Lopez-Manchado, Soft Matter **6** (15), 3636-3642 (2010).
47. K. Adachi and T. Kotaka, Macromolecules **18** (3), 466-472 (1985).
48. P. Rublon, Thesis, Ecole centrale de Nantes-ECN, Nantes, France, 2013.
49. M. Tosaka, D. Kawakami, K. Senoo, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki and B. S. Hsiao, Macromolecules **39** (15), 5100-5105 (2006).
50. M. Doi, *The theory of polymer dynamics*. (Oxford university press, 1988).

Troisième partie

*Etude expérimentale par  
observation RX in situ de la  
dynamique de cristallisation  
sous tension*





---

# 6.

## *Conception d'une machine de traction dynamique pour essais RX in situ*

---

Les approches expérimentales proposées dans le précédent chapitre nous ont permis de rendre compte de la cinétique de la SIC lors d'essais de traction monotone. Les temps les plus courts que nous avons mesurés sont de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. Les techniques de détection utilisées alors étaient indirectes et ne nous ont donc pas permis de déterminer l'évolution du taux de cristallinité ni même de la morphologie des cristallites. Afin de pouvoir analyser plus finement la cinétique de SIC à ces grandes vitesses, une mesure directe par rayons X s'impose donc. Cette dernière est cependant difficile à mettre en place puisque le temps cumulé d'exposition et de transfert des détecteurs de rayons X est de l'ordre de quelques secondes, dépassant ainsi largement les temps d'apparition de la SIC précédemment mesurés. Afin de contourner cette difficulté, Long et Acken <sup>1, 2</sup> ont développé dans les années 30 une technique originale d'acquisition stroboscopique. Celle-ci consiste à solliciter dynamiquement un échantillon, puis à enregistrer un cliché de diffraction immédiatement après l'arrêt de la déformation de cet échantillon à une déformation choisie. La répétition de cette procédure permet alors d'accumuler le temps d'acquisition et donc d'estimer le retard de cristallisation pour la déformation souhaitée. Dans les années 70, Kawai <sup>3, 4</sup> s'est inspiré de cette technique en l'améliorant puisque les clichés de diffraction sont obtenus sans interruption de la déformation lors de cycles pouvant aller jusqu'à 10Hz. Cela est permis grâce au positionnement d'un obturateur sur le dispositif expérimental dont le mouvement est synchronisé avec la déformation cyclique de l'échantillon. Plus récemment, un dispositif expérimental s'inspirant également de cette technique a été développé par Albouy et al. <sup>5</sup>. Les paramètres cristallins sont mesurés au maximum et au minimum de déformation pendant le cycle, pour des fréquences pouvant atteindre 50Hz. Simultanément aux travaux d'Albouy, nous avons développé au laboratoire MATEIS une machine de traction dynamique dans le but d'analyser la cinétique de cristallisation sous tension du caoutchouc naturel dans une gamme de vitesses d'essai encore jamais explorée. Ce chapitre décrit les étapes importantes de l'élaboration de la machine telles que le dimensionnement des principales pièces mécaniques ou sa conception sous logiciel de CAO, mais aussi la mise en place de l'essai ainsi que l'analyse des rayons X dans ces conditions dynamiques.

# Chapitre 6. Conception d'une machine de traction dynamique pour essais RX in situ

## Sommaire

1. Cahier des charges .....	163
2. Choix des systèmes et dimensionnement .....	163
2.1. Choix du système mécanique .....	163
2.2. Dimensionnement du système mécanique .....	164
2.3. Choix du système de motorisation .....	169
3. Conception de la machine de traction .....	169
3.1. Le système de motorisation .....	170
3.2. Le système mécanique.....	170
3.3. Le système stroboscopique .....	171
3.4. Assemblage des différents systèmes.....	172
3.5. Les outils de mesure .....	173
3.6. Finalisation de la conception .....	176
4. Niveau de biaxialité dans les éprouvettes mini-PS .....	177
5. Mise en place de l'essai dynamique.....	179
5.1. Installation de la machine sur les bancs d'essai .....	179
5.2. Déroulement de l'essai dynamique.....	180
5.3. Réglage du temps d'exposition .....	181
6. Bilan .....	184
7. Références .....	184

## **1. Cahier des charges**

La machine de traction doit permettre de solliciter des échantillons d'élastomères chargés et non chargés à des déformations de plusieurs centaines de pourcent sur une large gamme de fréquences (1 Hz à 100 Hz). Remarquons d'ores et déjà que ces conditions de sollicitation drastiques peuvent s'accompagner de phénomènes indésirables tels que le flambement (compression de l'échantillon lors de la rétraction), l'auto-échauffement, ainsi que la fatigue et la rupture des échantillons. Afin de limiter ces phénomènes, les échantillons sont sollicités dynamiquement après avoir été pré-déformés sur plusieurs centaines de pourcents. L'amplitude de la déformation dynamique est donc limitée mais doit néanmoins être suffisante (quelques dizaines à quelques centaines de pourcents) afin d'observer une évolution significative de la cristallisation lors des cycles.

De plus, pour que la surface irradiée de caoutchouc reste fixe lors des essais in situ, la déformation de l'éprouvette doit nécessairement être symétrique. En outre, la machine doit comporter les systèmes de mesure adéquats permettant d'évaluer la force, le déplacement ainsi que l'échauffement des échantillons. Un four est également nécessaire pour réaliser des essais à température variable, idéalement entre la température ambiante et 100°C.

La machine doit aussi être transportable et adaptable sur les différents bancs d'essai (synchrotron ou banc d'essai en laboratoire). Son volume ainsi que son poids doivent donc être minimisés. Enfin, le coût du projet doit être raisonnable, ce qui exclue sa sous-traitance ou bien l'utilisation excessive de produits clé en main.

## **2. Choix des systèmes et dimensionnement**

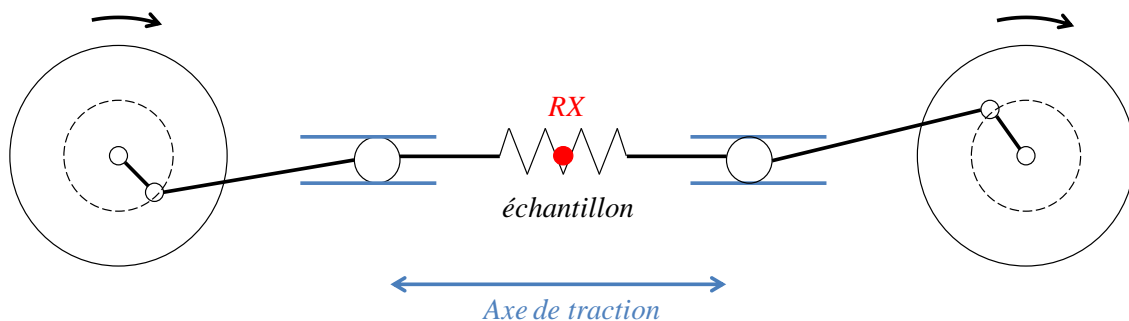
### **2.1. Choix du système mécanique**

Afin de répondre au cahier des charges, deux systèmes ont été rapidement identifiés : un système utilisant deux pots vibrants et un système plus rustique basé sur le mécanisme de bielle-manivelle. Le premier système présentant des contraintes lourdes telles que le poids, le volume imposant des seuls pots vibrants, leur coût élevé ainsi que leur capacité limitée aux fréquences supérieures à 20Hz, notre choix s'est finalement porté sur le deuxième système.

Une étude préliminaire de dimensionnement et conception a ensuite été confiée à deux étudiants en projet de fin d'étude à l'INSA de Lyon qui ont élaboré une première ébauche de la machine sous CATIA. En conclusion de ce travail, la machine proposée requiererait l'engagement d'une puissance motrice trop élevée par rapport à certaines demandes du cahier des charges telles que le coût et l'encombrement. Nous avons donc exploré d'autres solutions. Dans la suite nous présentons les réflexions et étapes principales de notre travail ayant conduit à la conception et la réalisation de la machine telle qu'elle a été finalement réalisée.

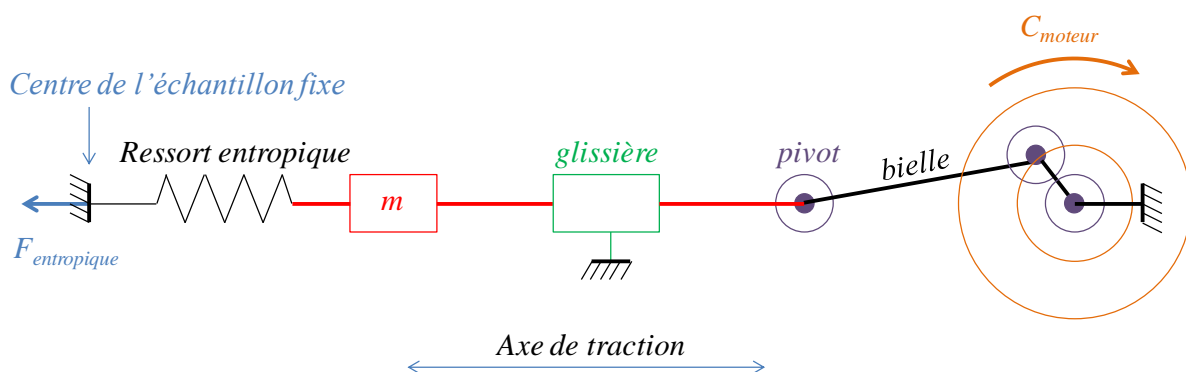
## 2.2. Dimensionnement du système mécanique

Le principe de fonctionnement de la machine de traction est présenté en **figure 1**. La zone de l'échantillon irradiée est maintenue fixe grâce à une déformation symétrique permise par deux systèmes bielle manivelle disposés de part et d'autre de l'échantillon. Ces systèmes permettent de transformer le mouvement de rotation de deux arbres de transmission (représentés par les cercles sur le schéma) en mouvement oscillant d'une tige dans l'axe de traction. Ces systèmes sont mis en mouvement par un moteur capable d'engendrer une rotation couplée des deux arbres. Les deux systèmes de bielle manivelle sont obligatoirement déphasés de  $180^\circ$  afin de permettre la déformation de l'échantillon, comme suggéré par le schéma de la **figure 1**.



**Figure 1.** Principe de fonctionnement du système mécanique.

Le système bielle manivelle dont le schéma cinématique est présenté en **figure 2**, est modélisé par une masse  $m$  et un ressort entropique dû à la déformation de l'échantillon. Une liaison glissière assure le maintien de la tige dans l'axe de traction. L'amplitude de la déformation imposée à l'échantillon est directement dépendante de la valeur de l'excentrique choisie. La valeur de l'excentrique est égale au rayon du cercle parcouru par l'extrémité de la bielle fixée à l'arbre de transmission.



**Figure 2.** Schéma cinématique du système bielle manivelle (demi système mécanique).

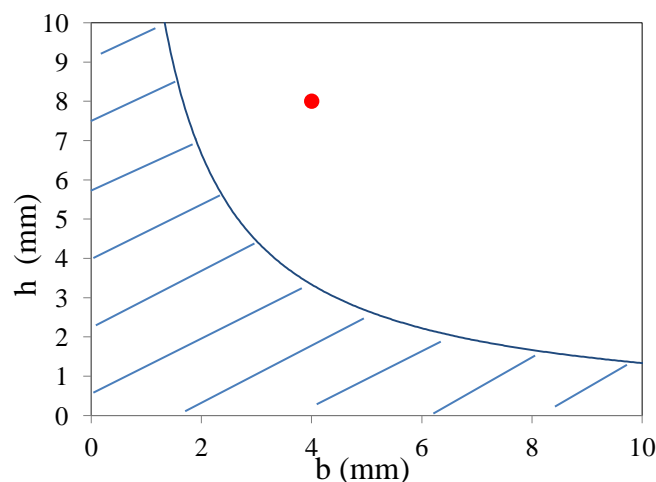
Nous choisissons dès à présent une longueur de bielle importante par rapport à la valeur de l'excentrique. Cela nous permet de limiter les efforts transverses dans le but d'optimiser le guidage de la tige dans l'axe de traction (limitation du frottement). Nous considérons alors dans les calculs de dimensionnement que le mouvement du système mécanique se fait de façon quasi-linéaire selon l'axe de traction. Les premiers calculs présentés ci-dessous sont destinés à fixer l'ordre de grandeur des principaux éléments sollicités (tige de traction et bielle). Nous calculons simplement la résistance mécanique à la force entropique (l'aspect dynamique n'est pas étudié à ce stade). La tige est choisie en acier, de forme cylindrique et de diamètre  $\phi$ . La surface orthogonale à l'axe de traction est  $S_0 = \pi\phi^2/4$ . En première approximation, nous considérons que la force de rappel entropique ( $F_{max}$ ) ne doit pas excéder 300N. La contrainte totale doit être inférieure à la contrainte admissible correspondant au quart de la limite élastique de l'acier  $\sigma_e = 290\text{MPa}$  :

$$\frac{\sigma_e}{4} \geq \frac{F_{max}}{S_0} \quad (1)$$

Selon cette relation le diamètre de la tige doit être supérieur à 2mm. La bielle, supposée soumise à la seule force de traction  $F_{max}$ , est dimensionnée de la même manière. Cette pièce est choisie de section rectangulaire (d'épaisseur  $b$  et de largeur  $h$ ) et elle est en aluminium 2017 (Dural) de limite élastique  $\sigma_e = 90\text{MPa}$ . La formule précédente est appliquée à cette pièce :

$$h \geq \frac{SF_{max}}{b\sigma_e} \quad (2)$$

La **figure 3** présente les solutions possibles de dimensionnement de la section de la bielle. Nous choisissons les valeurs acceptables  $h=8\text{mm}$  et  $b=4\text{mm}$ .



**Figure 3.** Hauteur de la bielle en fonction de sa largeur. Le domaine rayé concerne les couples de valeurs non acceptés par le dimensionnement (relation 2). Le point indique le couple de valeurs choisies.

Dans la suite, nous présentons la démarche suivie pour estimer la puissance nécessaire que doit fournir le système de motorisation pour permettre la sollicitation des échantillons dans les conditions requises par le cahier des charges. Puisque le système mécanique est parfaitement symétrique, dans les calculs suivants nous considérons un seul système bielle manivelle (**figure 2**). Nous avons supposé les frottements nuls (glissement parfait). La force motrice ( $F_m$ ) sensée mettre en mouvement le demi-système mécanique doit s'opposer à sa force d'inertie ( $F_i$ ) mais aussi à la force nécessaire pour déformer la moitié de l'échantillon ( $F_e$ ). Selon le postulat fondamental de la dynamique, en considérant le mouvement quasi-linéaire (faible excentricité), la projection des forces agissant sur le système mécanique dans l'axe de traction donne :

$$F_m = F_i + F_e \quad (3)$$

Lors de l'essai, l'éprouvette de longueur initiale  $l_0$  est pré-déformée à  $\lambda = \lambda_a$  puis sollicitée dynamiquement autour de cette pré-déformation avec une amplitude crête à crête  $\Delta\lambda_2 = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$ . L'échantillon suit un mouvement sinusoïdal dans le temps :

$$\lambda = \frac{1}{2} \left( \lambda_a + \frac{\Delta\lambda_2}{2} \sin(2\pi vt) \right) \quad (4)$$

Pour un excentrique  $e$ , l'échantillon est déformé sur une longueur  $4e$ . L'excentrique est donc relié à l'amplitude  $\Delta\lambda_2$  par la relation  $e = l_0\Delta\lambda_2/4$ . Pour l'estimation de la force entropique, nous ne prenons en compte ni l'autoéchauffement ni les effets viscoélastiques pouvant intervenir à haute fréquence. En supposant la déformation affine, la force de rappel entropique est donnée par :

$$F_{entropique} = \frac{SE}{3} \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (5)$$

Avec  $S$  la surface de l'échantillon.  $S = e_0L$ , avec  $e_0$  l'épaisseur de l'échantillon ( $e_0=0.8\text{mm}$ ) et  $L$  la largeur de l'échantillon. Cette largeur est choisie suffisamment grande pour permettre au faisceau de taper la surface de l'échantillon déformé malgré la diminution de sa largeur. Nous la fixons alors à  $10\text{mm}$ .  $E$  est le module élastique. Dans la suite des calculs nous considérons le matériau le plus chargé ( $F_{50NR_{1,2}}$ ) pour lequel le module est le plus élevé. Sa valeur a été mesurée à  $3.8\text{MPa}$  lors d'un essai de traction à la vitesse  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (cf. chapitre 3). Les niveaux de déformation que nous souhaitons atteindre lors des essais dynamiques sont suffisamment grands pour pouvoir considérer que  $\lambda - 1/\lambda^2 \approx \lambda$ . La force entropique se simplifie donc :

$$F_e \approx \frac{Le_0E}{3} \lambda \quad (6)$$

La force d'inertie liée à l'accélération du système mécanique s'écrit sous la forme :

$$F_i = -m \frac{d^2\lambda}{dt^2} \quad (7)$$

$m$  est la masse du système vibrant, c'est-à-dire la masse cumulée de la tige de traction, de la bielle, du système de mors ainsi que de l'ensemble des pièces de liaison en mouvement lors du cycle dynamique. La force  $F_i$  s'écrit de façon explicite sous la forme suivante :

$$F_i = 4m\pi^2 v^2 \frac{e}{l_0} \sin(2\pi vt) \quad (8)$$

Le couple moteur correspondant  $C_m$  est donné par la relation :

$$C_m = F_m e \quad (9)$$

Nous en déduisons la puissance motrice nécessaire à la sollicitation de l'échantillon :

$$P_m = \omega C_m \quad (10)$$

Avec  $\omega=2\pi v$ ,  $v$  étant la fréquence de rotation du moteur. Cette puissance s'écrit de façon explicite sous la forme suivante :

$$P_m = 8m\pi^3 v^3 \frac{e^2}{l_0} \sin(2\pi vt) + \pi v e \frac{L e_0 E}{3} \left( \lambda_a + \frac{2e}{l_0} \sin(2\pi vt) \right) \quad (11)$$

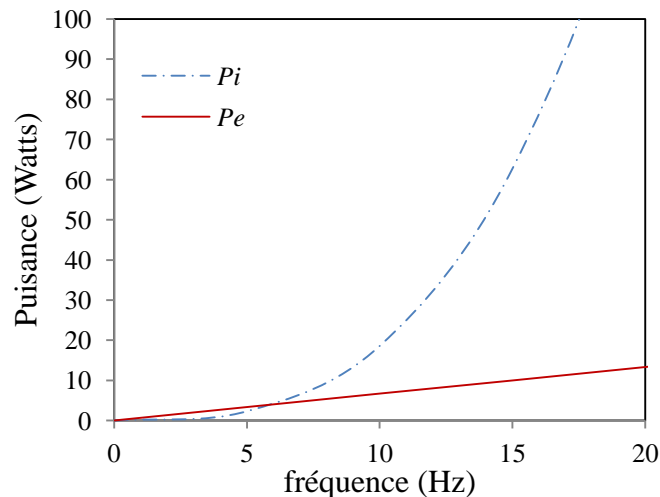
La puissance motrice maximale  $P_{max}$  développée pour solliciter l'ensemble du système mécanique, c'est-à-dire les deux systèmes bielle manivelles, est donc :

$$P_{max} = 2P_{m\lambda_{max}} = 16m\pi^3 v^3 \frac{e^2}{l_0} + 2\pi v e \frac{L e_0 E}{3} \left( \lambda_a + \frac{2e}{l_0} \right) \quad (12)$$

Les puissances  $P_i$  et  $P_e$  ont été estimées pour différentes conditions d'essai (pré-déformation et déformation cyclique variables). Quelque soient ces conditions, pour des cycles relativement lents, les forces entropiques sont limitantes, mais dès que les

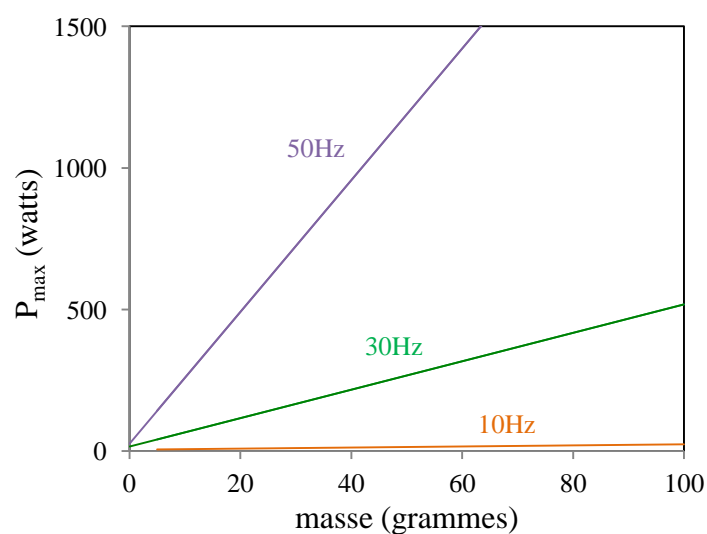


fréquences d'essai s'élèvent, la puissance liée aux forces d'inertie devient prédominante comme illustré en **figure 4**.



**Figure 4.** Estimation de la puissance liée à la raideur de l'échantillon ( $P_e$ ) et aux forces d'inertie ( $P_i$ ) en fonction de la fréquence de sollicitation. La masse du système est fixée arbitrairement à 50 g, la pré-déformation à  $\lambda_a = 6$  et la déformation cyclique à  $\Delta\lambda_2 = 2$ .

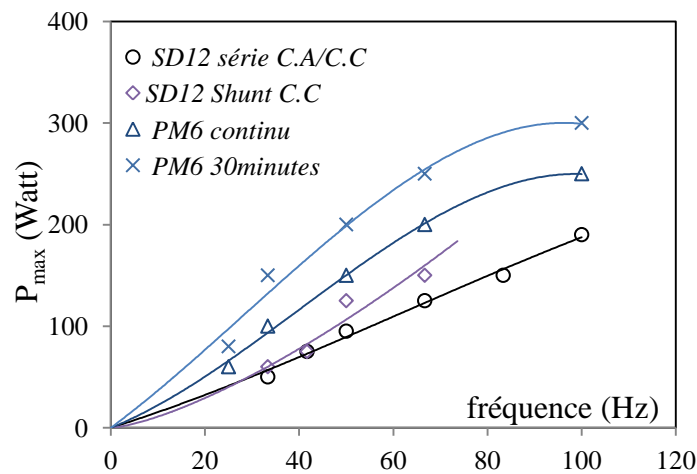
Le seul paramètre sur lequel nous pouvons alors jouer pour espérer réduire ces forces d'inertie est la masse du système vibrant. Afin d'éviter l'utilisation de moteurs trop puissants, i.e. encombrants et coûteux, il est donc indispensable de concevoir un système mécanique ayant une masse totale ne dépassant pas quelques dizaines de grammes. La **figure 5** présente une estimation de la puissance motrice maximale en fonction de la masse du système vibrant pour différentes fréquences d'essai.



**Figure 5.** Puissance motrice maximale  $P_{max}$  en fonction de la masse du système mobile pour différentes fréquences : 10 Hz, 30 Hz et 50 Hz. La pré-déformation et la déformation cycliques sont fixées :  $\lambda_a = 1$ ,  $\Delta\lambda_2 = 1$ .

### 2.3. Choix du système de motorisation

Nous avons opté pour une motorisation électrique de chez Parvalux car peu couteuse, peu encombrante et permettant d'atteindre les fréquences souhaitées. La puissance motrice de certains modèles est fournie par le constructeur en fonction de la fréquence de rotation (**figure 6**). Ces moteurs présentent tous des caractéristiques très proches. Les temps d'essai in situ pouvant durer plusieurs dizaines de minutes sans s'interrompre, notre choix s'est porté sur le PM6 puisqu'il s'agit du moteur de plus grande puissance fonctionnant de façon optimale en régime continu.



**Figure 6.** Puissance motrice en fonction de la fréquence de rotation pour différents moteurs électriques. Données constructeur (Parvalux).

Remarquons cependant que les puissances développées par ces moteurs restent relativement faibles si on les compare aux puissances que nous avons jugées nécessaires pour les diverses conditions d'essai, en particulier à haute fréquence (**figure 6**). Etant peu probable que l'on puisse réduire la masse du système vibrant à seulement quelques grammes afin de rentrer dans la gamme de puissance proposée par le constructeur, nous prenons la précaution de découpler la puissance motrice en utilisant deux moteurs fonctionnant de façon synchrone. Chaque moteur vient alors se placer dans l'axe des arbres de transmission afin de dégager la partie centrale pour le passage des rayons X.

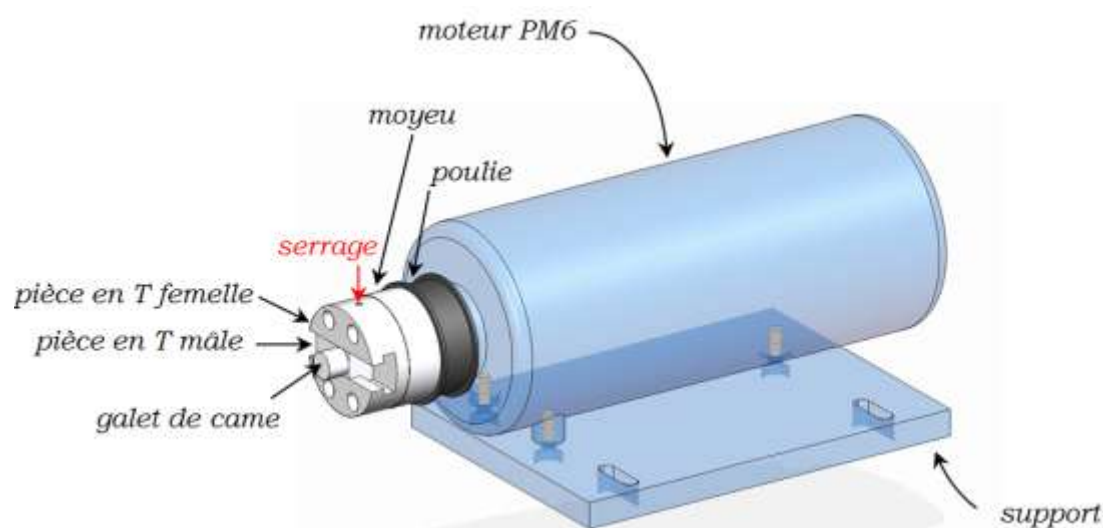
### 3. Conception de la machine de traction

Nous décrivons dans cette partie les étapes principales de conception et d'assemblage des différentes sous-parties (ou systèmes) de la machine. Comme nous l'avons préconisé lors de l'étape de dimensionnement, le travail de conception a été mené dans l'optique de minimiser la masse en mouvement mais aussi l'encombrement de la machine. Dans ce but, la plupart des pièces ont été spécialement conçues à l'aide du logiciel de CAO SolidEdge. Quelques pièces 'clé en main' indispensables ont également été intégrées au montage : moteurs (Parvalux),

galets de came, coussinets et tiges en acier (HTC), moyeux, poulies et courroies (Michaud-Chailly), ainsi que les outils de mesure (Omicron,  $\mu$ psilon).

### 3.1. Le système de motorisation

Le système de motorisation présenté en **figure 7** est composé du moteur PM6 précédemment sélectionné, d'un ensemble poulie/moyeu directement fixé sur l'arbre moteur ainsi que de pièces permettant le réglage de l'excentrique. Celui-ci est composé d'un galet de came solidaire d'une pièce en T. L'ensemble vient glisser dans une pièce femelle solidaire de l'ensemble poulie/moyeu. Une fois la valeur de l'excentrique calibrée pour l'essai, la pièce en T mâle est fixée par des vis de serrage.

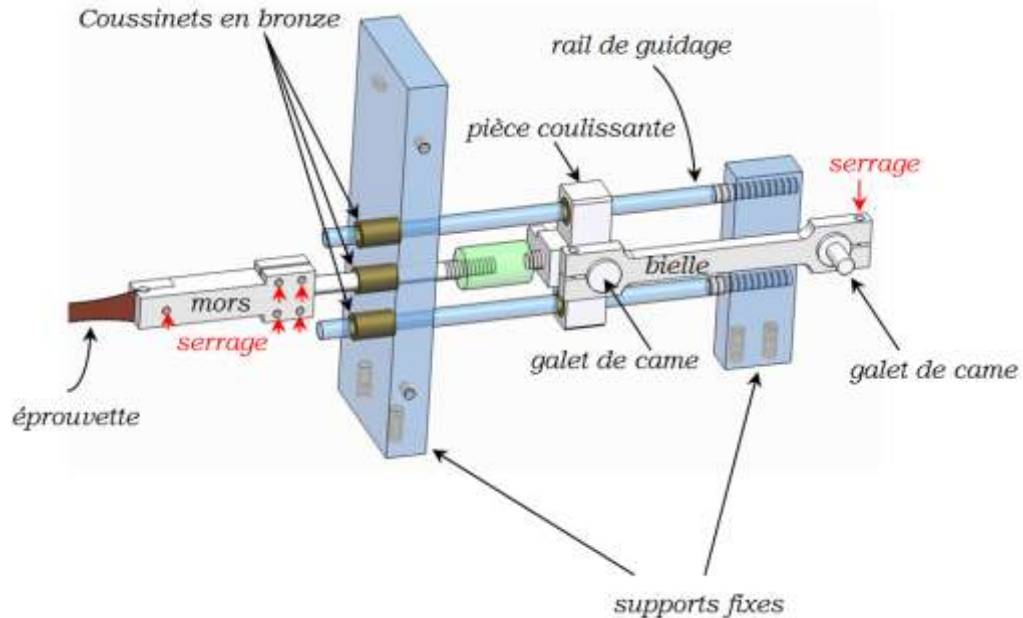


**Figure 7.** Vue 3D du système de motorisation. Les pièces fixes sont représentées en bleu.

### 3.2. Le système mécanique

Le demi-système mécanique est présenté en **figure 8**. L'échantillon de caoutchouc est maintenu par l'intermédiaire d'un mors (Dural). Ce dernier est creusé afin de permettre le réglage de la pré-déformation de l'échantillon par déplacement du mors le long d'une tige en acier. Un système simple de serrage par vis permet de fixer l'ensemble échantillon/mors/tige de traction. La tige de traction est rendue solidaire de la bielle par l'intermédiaire d'une pièce coulissante (Dural). Cette dernière est contrainte de glisser le long de deux rails (acier) maintenus fixes par deux supports. Le glissement est facilité par la présence de coussinets en bronze autolubrifiés au niveau du support mais aussi à l'intérieur de la pièce coulissante. Un galet de came fait la liaison entre la bielle et la pièce coulissante afin de permettre la transformation du mouvement de rotation en translation. Le serrage des galets est permis grâce à des entailles aux extrémités de la bielle. En réduisant au maximum le nombre de pièces mises en mouvement lors de l'essai, mais également leur taille ainsi que leur masse (la plupart sont constituées de Dural, un métal léger) nous avons pu diminuer la masse du demi-système mécanique à environ 40 grammes. Notons enfin qu'un

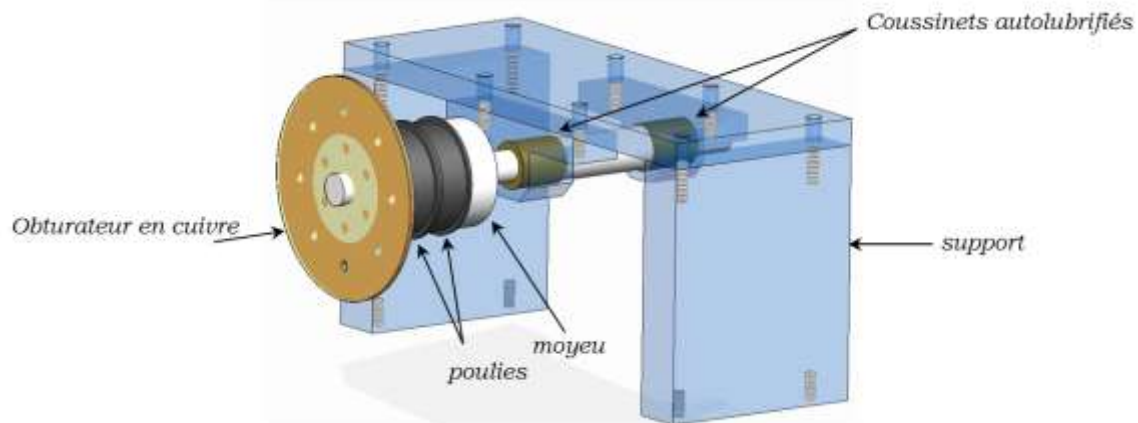
capteur de force miniature est intégré au demi-système mécanique (cf. section sur la mesure de la force).



**Figure 8.** Vue 3D du demi-système mécanique. Les pièces fixes sont représentées en bleu, le capteur de force en vert, les différents serrages par des flèches rouges.

### 3.3. Le système stroboscopique

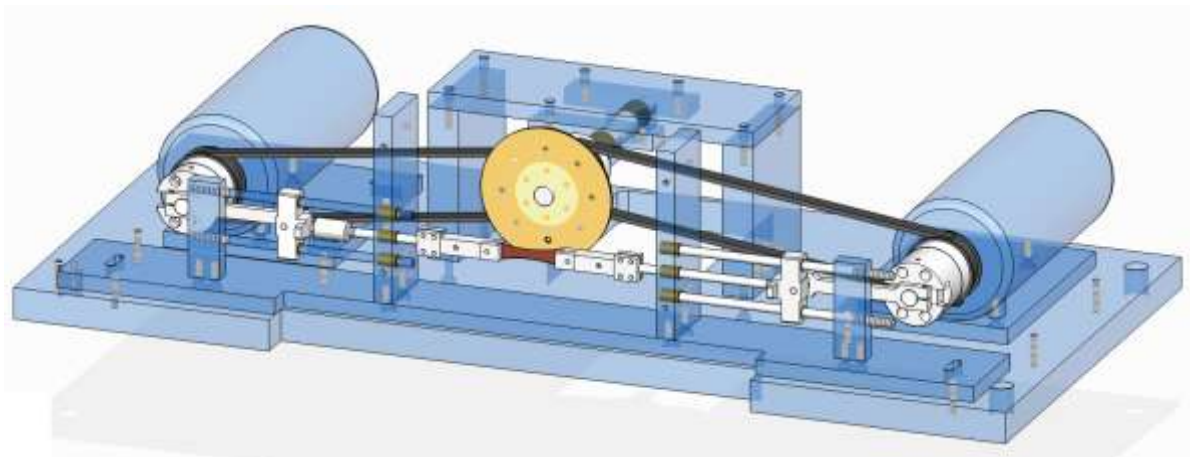
Le système stroboscopique (**figure 9**) est composé d'un axe central, parallèle aux rayons X, sur lequel sont fixés un moyeu, deux poulies, un disque comportant huit ouvertures ainsi qu'un obturateur en cuivre. La synchronisation entre la rotation de l'axe du disque stroboscopique et celle des moteurs, est assurée par deux courroies crantées fixées aux poulies (cf. partie suivante). L'obturateur percé d'un seul trou est plaqué sur le disque et permet de sélectionner l'une des huit ouvertures par laquelle passe le faisceau de rayons X. En réglant la position de l'obturateur, il est alors possible de sélectionner précisément la déformation de l'échantillon pour laquelle les clichés sont enregistrés. L'accumulation du nombre de passage de l'ouverture devant l'échantillon permet d'atteindre un temps d'exposition suffisamment grand pour acquérir un cliché de diffraction exploitable.



**Figure 9.** Vue 3D du système stroboscopique. Les pièces fixes sont représentées en bleu.

### 3.4. Assemblage des différents systèmes

L'ensemble des systèmes présentés ci-dessus sont rendus solidaires grâce à un bâti (Dural) suffisamment épais afin de minimiser les éventuelles vibrations induites par les mouvements du système mécanique à hautes fréquences (**figure 10**). Deux systèmes motorisés sont placés de part et d'autre de l'axe du faisceau de rayons X. Le mouvement de rotation des moteurs est synchronisé à celui du stroboscope par l'intermédiaire des deux courroies ancrées sur les différentes poulies. Pour des raisons d'encombrements et afin d'éviter l'utilisation de tendeurs, la solution d'un couple de deux courroies courtes a été préféré à un dispositif à une seule courroie.

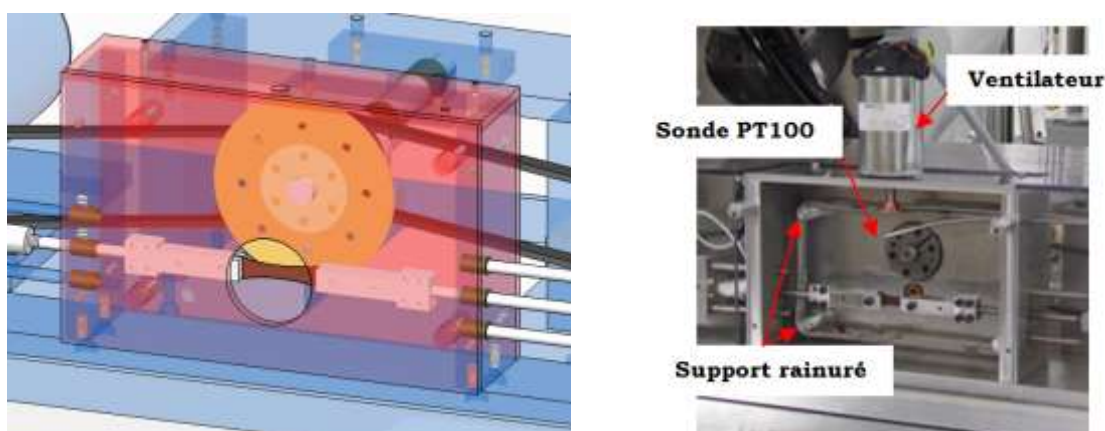


**Figure 10.** Vue de profil de la machine de traction (orientée face avant) conçue sous SolidEdge lors de l'étape d'assemblage des différents systèmes.

### 3.5. Les outils de mesure

#### a) Contrôle de la température

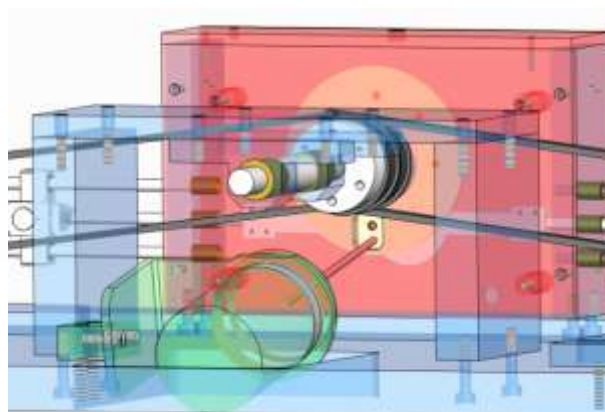
Un four a été conçu afin de pouvoir chauffer des échantillons jusqu'à 100°C par effet Joule (**figure 11**). Les températures de consigne et de sortie sont contrôlées par des sondes platine PT100. Celles-ci sont entourées autour de quatre supports rainurés prévus à cet effet. L'enceinte du four est composée de parois en acier, ces mêmes parois servant de support au double guidage du système mobile (**figure 8**). Comme pour la machine de traction présentée en chapitre 2, l'arrière et l'avant du four sont percés et recouverts de kapton pour permettre la transmission des rayons X. Un ventilateur est installé sur le toit du four afin d'homogénéiser la température de l'enceinte.



**Figure 11.** Enceinte du four dessinée sous SolidEdge (gauche) et photo (droite).

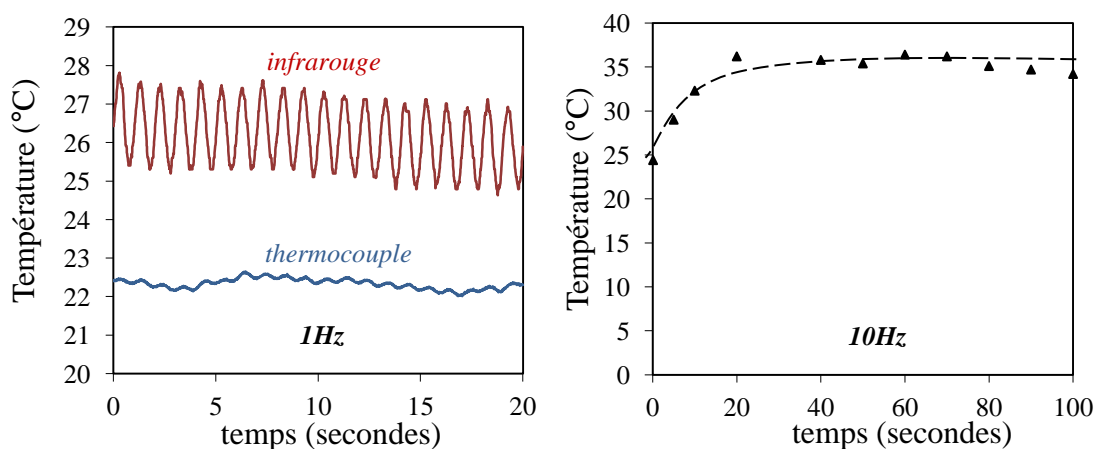
#### b) Mesure de l'auto-échauffement

L'autoéchauffement des échantillons est mesuré grâce à un pyromètre infrarouge (CTL-CF2-C3, microepsilon) de temps de réponse 9msec et adapté aux plages de températures étudiées. Un espacement adapté à l'arrière de la machine de traction permet d'accueillir ce pyromètre (cf. **figure 12**). La mesure est ponctuelle (spot 1mm) et se fait par l'intermédiaire d'un pointeur laser de distance focale 150mm.



**Figure 12.** Vue arrière de la machine avec installation du système de mesure de l'autoéchauffement par infrarouge (en vert).

Cette mesure apparaît beaucoup plus précise que la mesure par contact d'un thermocouple (**figure 13a**). Certaines mesures d'autoéchauffement utilisant ce même pyromètre ont déjà été présentées dans le chapitre précédent, nous avons alors pu interpréter la variation d'autoéchauffement pendant le cycle à une signature thermique de la SIC. Cependant l'utilisation faite ici est assez différente puisque pour des fréquences suffisamment élevées (10Hz) le temps de réponse du capteur n'est plus assez rapide pour mesurer les variations de températures induites par les cycles, mais seulement l'échauffement moyen emmagasiné dû à leur accumulation (**figure 13b**). Nous constatons par ailleurs que l'établissement du régime stationnaire à hautes fréquences n'est pas instantané, ce qui sera pris en compte dans la procédure expérimentale (cf. partie sur la mise en place de l'essai).

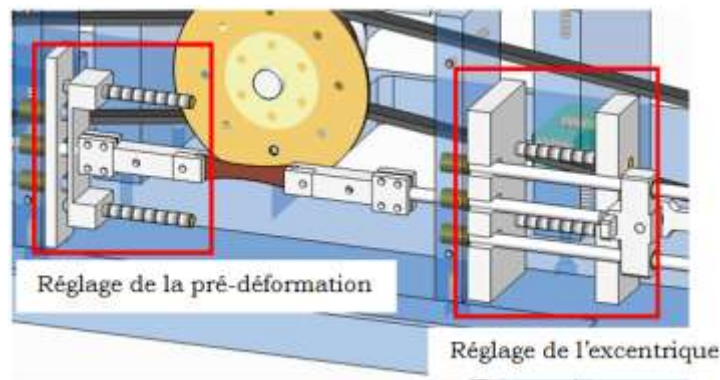


**Figure 13.** (a) Température en surface d'un échantillon de NR<sub>1,2</sub> mesurée par thermographie infrarouge et par mesure par contact (thermocouple). L'échantillon est déformé dynamiquement entre  $\lambda_{\min} = 3,5$  et  $\lambda_{\max} = 5,5$ . (b) Température moyenne de surface mesurée par infrarouge pour le même test réalisé à 10Hz.

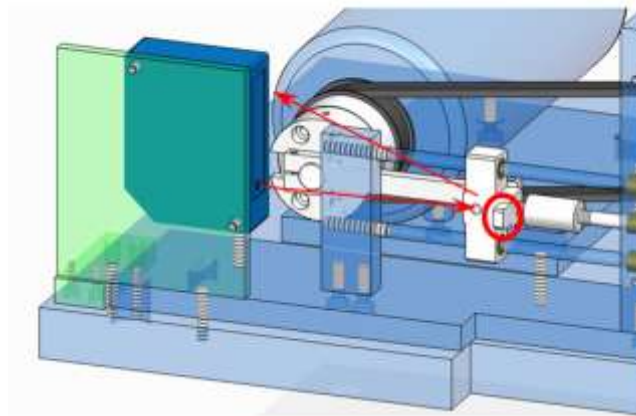
### c) Mesure de la déformation

Les réglages de la prédéformation et de l'amplitude de déformation dynamique (via l'excentrique) n'ont pas été automatisés afin de ne pas alourdir l'électronique de la machine. Nous avons alors conçu des dispositifs simples de réglage extérieurs (**figure 14**). Ces derniers s'insèrent dans la machine comme illustré sur la **figure 14**. Le réglage de la prédéformation et de l'excentrique se fait alors grâce à un étalonnage de ces dispositifs par l'intermédiaire d'un réglet micrométrique.

La mesure de déplacement se fait à distance par triangulation laser (Opton NCDT 1402, microepsilon). Cette technologie est la plus adaptée à notre projet car peu encombrante et de fréquence d'acquisition rapide (1,5kHz). La mesure peut s'effectuer sur une course de 50mm, ce qui couvre largement l'amplitude de déformation des échantillons puisque leur longueur utile est de 6mm. La mesure s'effectue sur un appendice de la pièce de liaison entre la bielle et la tige axiale spécialement réalisée à cet effet (cf. illustration en **figure 15**).



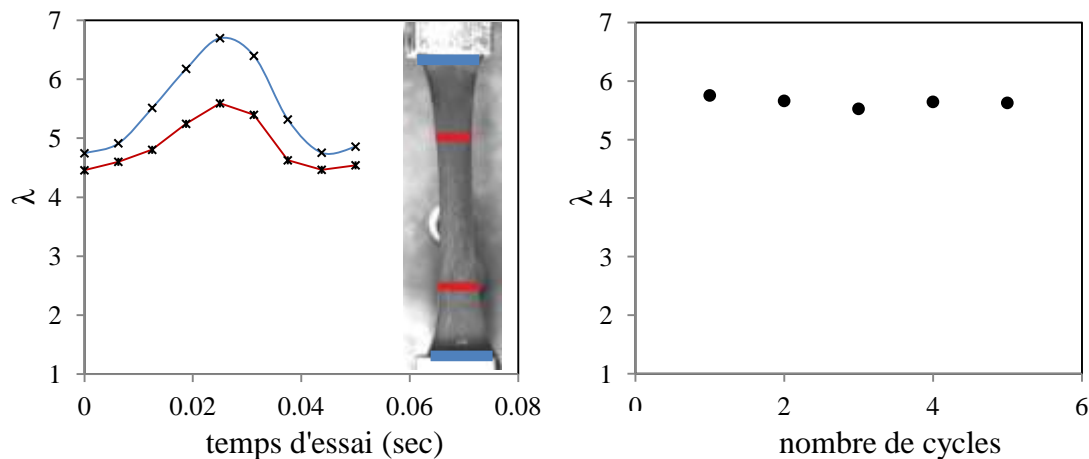
**Figure 14.** Systèmes de prédéformation et réglage de l'excentrique.



**Figure 15.** Système de mesure de la déformation par le système de triangulation laser schématisé par les flèches rouges.

La mesure de déplacement du système mobile n'est pas suffisante pour déterminer correctement la déformation de l'échantillon. La déformation locale de l'échantillon pendant les cycles dynamiques est mesurée grâce à une caméra à haute fréquence d'acquisition (25 Hz). Les mesures montrent que la déformation estimée par déplacement du système mécanique surestime la déformation de l'échantillon (**figure 15a**), comme nous l'avons constaté pour les essais classiques de traction lente (chapitre 2). De plus, nous avons vérifié que la valeur de la déformation mesurée par vidéoextensométrie n'est pas modifiée par accumulation des cycles pour une fréquence donnée (**figure 16b**) ni même en changeant de la fréquence d'essai.





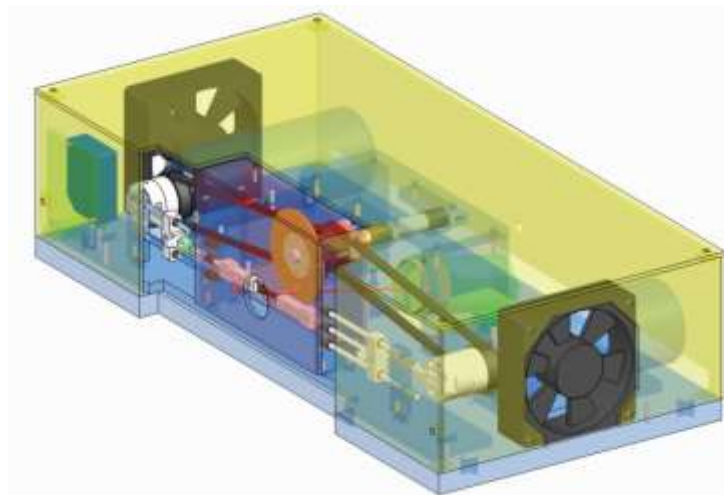
**Figure 16.** (a) Déformation mesurée entre les mors puis déformation réelle de l'échantillon mesurée par vidéoextensométrie. (b) Déformation réelle mesurée au maximum du cycle pour un échantillon de NR<sub>1,2</sub> sollicité à 2Hz.

#### d) Mesure de la force

Un capteur de force 500N (OMF05, omicron) a été intégré à l'un des deux demi-systèmes mécaniques (**figure 8**). Il s'agit d'un capteur miniature conçu en S, adapté selon le constructeur à des sollicitations dynamiques. Les essais sur ce capteur n'ont pas permis d'obtenir une précision de mesure correcte. Dans les résultats présentés par la suite, les mesures mécaniques ont été réalisées indépendamment des essais RX in situ, sur une machine appartenant à la société Michelin (MDCC2), permettant la sollicitation d'échantillons à grandes déformations jusqu'à une fréquence maximale de 30Hz.

### 3.6. Finalisation de la conception

La **figure 17** présente la machine de traction finalisée et telle qu'elle a été usinée. Afin de répondre aux exigences de sécurité et de protection du matériel extérieur à la machine, en particulier lors des essais au synchrotron, un capot de protection en polycarbonate est utilisé pour recouvrir la quasi-totalité de la machine. De plus, deux ventilateurs ont été installés de part et d'autre de la machine afin de refroidir chacun des moteurs. La masse totale du système est d'environ 20kg, principalement concentrée dans le socle et les moteurs, et la masse en mouvement de seulement 80grammes. L'encombrement de cette machine de traction est relativement faible et son volume final est de  $160 \times 370 \times 920 \text{ mm}^3$ .



**Figure 17.** Vue de profil de la machine de traction dynamique dans son état final de conception.

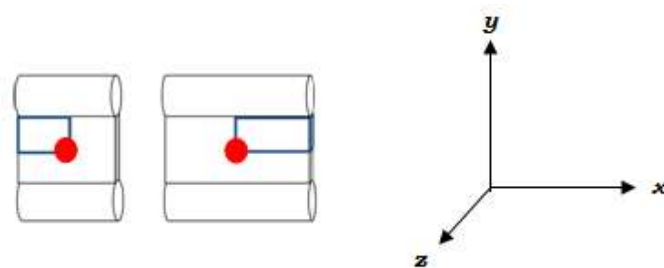
L'usinage des pièces précédemment conçues, ainsi que l'assemblage des différents éléments (pièces clé en main, pièces usinées et systèmes de mesure), ont ensuite été confiés à Ilias Aguii du CEREP (Centre d'Etudes et REalisation de Prototypes de l'INSA de Lyon). Par ailleurs le système électronique ainsi que le développement des outils d'acquisition numériques ont été réalisés par Christophe Goudin (Atelier électronique du laboratoire MATEIS). Nous ne nous attarderons pas sur cette partie même si elle représente une contribution significative dans la réalisation finale du dispositif expérimental.

#### 4. Niveau de biaxialité dans les éprouvettes mini-PS

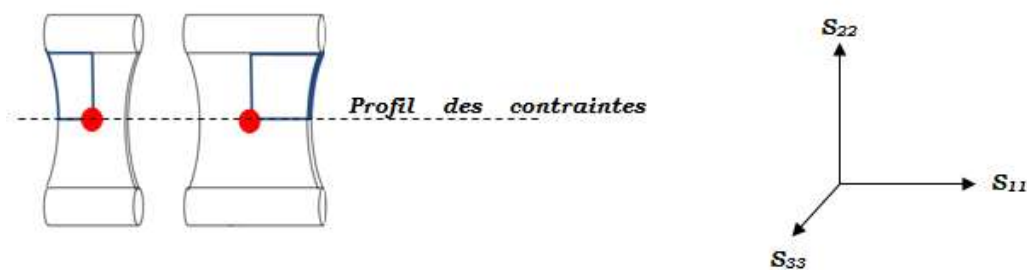
La largeur de l'échantillon testé doit être suffisamment importante pour permettre au faisceau de rayons X d'atteindre sa surface même aux grandes déformations pour lesquelles la largeur est significativement réduite. Par exemple un matériau étiré à  $\lambda = 7$  verra sa largeur réduite à 40% de sa valeur initiale. La seconde raison pour laquelle la largeur des échantillons doit être suffisamment grande est l'anticipation d'éventuelles vibrations de la machine liées aux conditions drastiques de sollicitation. Pour ces raisons, nous avons surdimensionné la largeur des échantillons à 10mm. La géométrie de l'échantillon est alors particulière puisque sa largeur est quasiment deux fois plus élevée que sa longueur utile  $l_0$ . Cette géométrie particulière suggère un niveau de biaxialité des contraintes non négligeable, que nous estimerons. Cette vérification est nécessaire dans le cadre de notre étude puisque le phénomène de cristallisation sous tension, en particulier le degré d'orientation des cristallites, est fortement dépendant de ce niveau de biaxialité <sup>6</sup>.

La déformation d'échantillons de caoutchouc est modélisée sous Abaqus. Les échantillons testés font ont une largeur  $L$  de 7mm (échantillon classique pour l'étude en traction lente, cf. chapitre 2) et 10mm (étude dynamique). La loi de comportement appliquée aux échantillons est simplifiée (loi élastique). Egalement par souci de simplification, un quart seulement du volume utile est modélisé (cf. **figure 18**) et les coussinets, considérés indéformables, ne sont pas modélisés. La déformation est alors

appliquée sur la surface en bordure des coussinets. De plus cette surface est supposée fixe dans le plan  $(x, z)$  afin de modéliser le serrage des mors. Les surfaces des échantillons dans les plans  $(x, z)$  et  $(y, z)$  et passant par le centre de l'échantillon sont bloquées selon l'axe  $y$  et  $x$  respectivement. Seul le point central de l'échantillon est complètement fixé. Une représentation schématique de l'état de déformation de l'échantillon est donnée en **figure 19**. Le maillage constitué d'éléments tétraogonaux est affiné dans les zones les plus contraintes (bordure de coussinets, cf. **figure 20**). Les résultats de la simulation permettent alors d'estimer les niveaux de déformation et de contrainte en tout point de l'échantillon. Nous nous sommes limités à des déformations relativement faibles correspondant à des temps de calcul raisonnables.



**Figure 18.** Éprouvettes mini-PS pour essais en traction lente (à gauche) et essais dynamiques (à droite) à l'état relaxé.

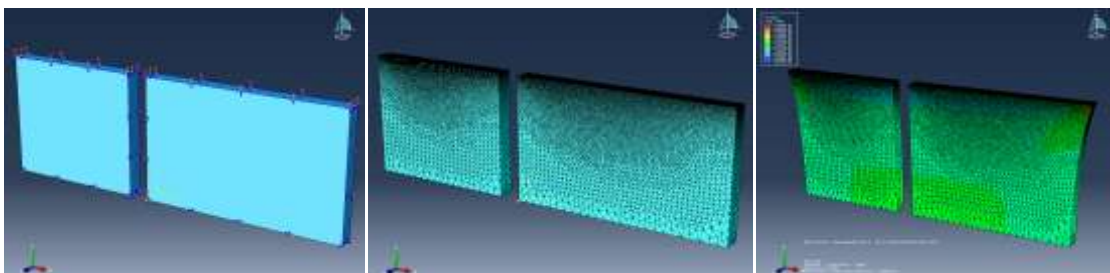


**Figure 19.** Éprouvettes mini-PS pour essais en traction lente (à gauche) et essais dynamiques (à droite) à l'état déformé. Le trait en pointillé indique la zone de l'échantillon pour laquelle est estimé le niveau de contraintes biaxiales.

Contraintes et conditions aux limites

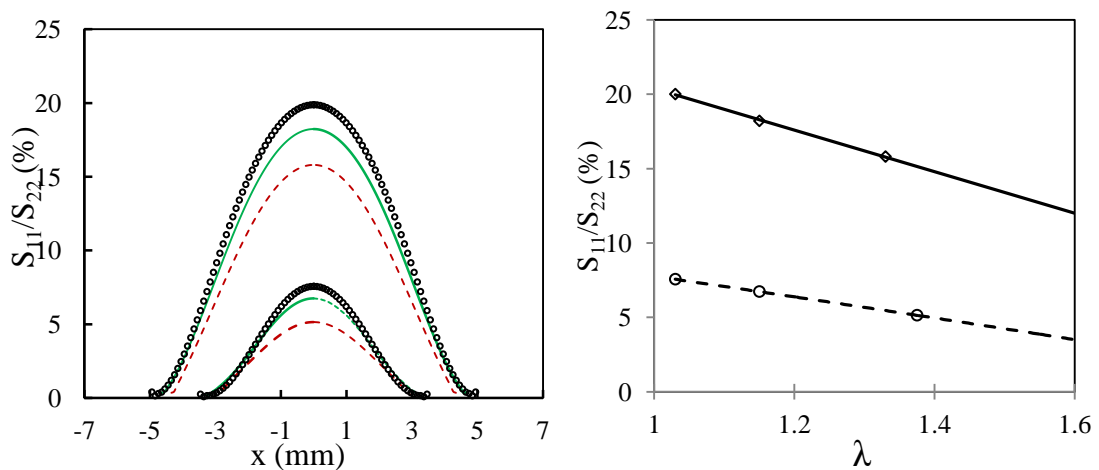
Maillage

Simulation



**Figure 20.** Test de déformation d'échantillons de type mini-PS sous Abaqus.

Afin de tester l'état de biaxialité du matériau au centre de l'échantillon, nous avons évalué les profils de contrainte normales  $S_{11}$  et  $S_{22}$  respectivement selon les axes  $x$ , et  $y$  (schéma en **figure 19**). Les résultats de la simulation montrent que le niveau de contraintes biaxiales estimé par le rapport  $S_{11}/S_{22}$  est nul au bord de l'échantillon car l'échantillon accommode sa forme à la déformation. Ce rapport augmente cependant rapidement lorsqu'on se rapproche de la zone centrale (**figure 21**). Ces dernières atteignent 7% et 20% (respectivement pour les échantillons de 7mm et 10mm) des contraintes normales à l'axe de traction pour les faibles déformations ( $\lambda = 1,03$ ). Le niveau de biaxialité diminue cependant d'environ 1/3 de sa valeur pour une déformation de seulement  $\lambda=1,38$ . La formation des premiers cristaux se faisant à des niveaux déformation plus importants, même pour les matériaux chargés, nous considérerons que la contribution des contraintes biaxiales lors de la cristallisation sous tension de nos échantillons n'est pas significative.

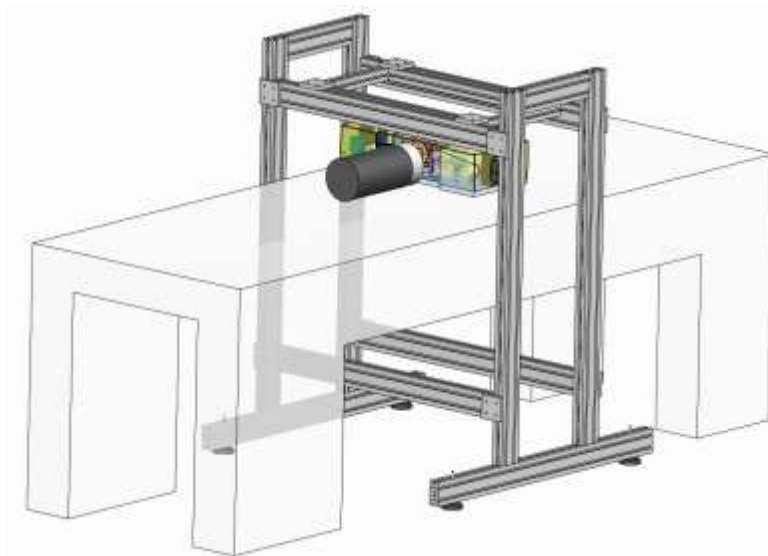


**Figure 21.** (a) Profil du rapport des contraintes  $S_{11}/S_{22}$  dans la largeur de l'échantillon pour les deux types d'échantillon et pour différents niveaux de déformation :  $\lambda = 1,03$  (ronds);  $\lambda = 1,15$  (trait continu) et  $\lambda = 1,38$  (trait discontinu) ; (b) Rapport des contraintes  $S_{11}/S_{22}$  au centre de l'échantillon pour différentes déformations pour les deux échantillons (ronds pour  $L = 7$ mm et losanges pour  $L = 10$ mm).

## 5. Mise en place de l'essai dynamique

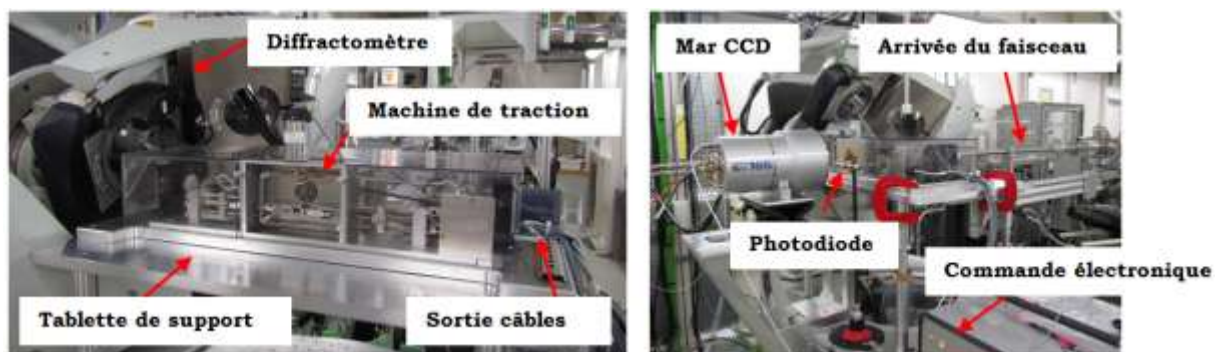
### 5.1. Installation de la machine sur les bancs d'essai

Comme nous l'avons mentionné dans le cahier des charges, la machine doit être adaptable sur les différents sites d'essai. Pour les essais réalisés au laboratoire, nous avons dû concevoir un support adapté permettant le positionnement de la machine sur le banc d'essai. La machine est suspendue par quatre tiges en acier (Diamètre 15 mm) attachées à un support composé d'un ensemble de profilés en aluminium. Ces profilés sont assemblés de manière à permettre un réglage du positionnement de la machine en hauteur ainsi que dans l'axe de traction.



**Figure 22.** Représentation sous SolidEdge de la machine de traction installée sur son support pour des essais in situ en laboratoire.

La plupart des essais ont cependant été réalisés sous rayonnement synchrotron afin de limiter le temps d'exposition des échantillons. La campagne d'essais a pu être conduite sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL. La machine est installée sur une tablette adaptée, elle-même reposant directement sur le socle du diffractomètre (**figure 23a**). Les clichés de diffraction sont recueillis par un détecteur MAR CCD. L'intensité transmise est enregistrée par des photodiodes placées devant le détecteur (**figure 22b**). La **figure 23** montre la disposition la machine sur la ligne DiffAbs juste avant le début des essais.

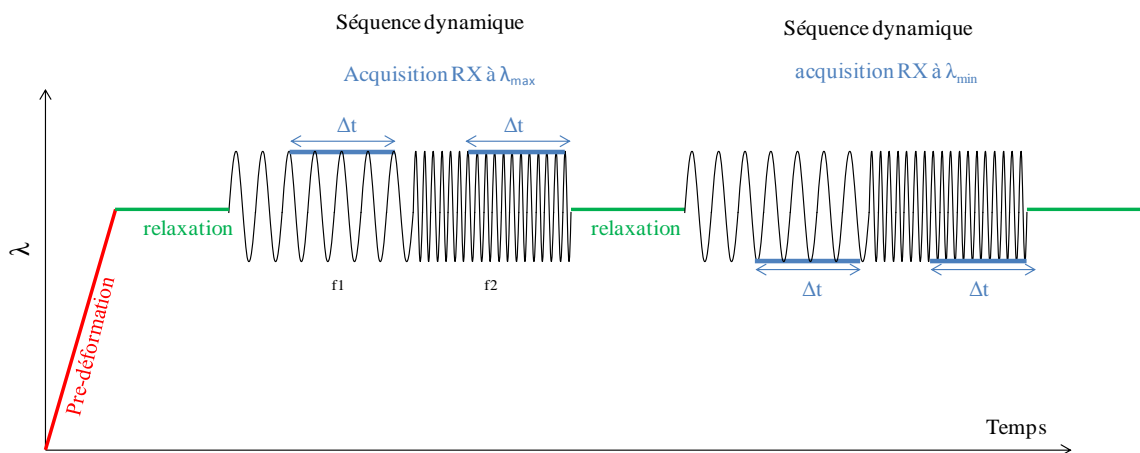


**Figure 23.** Vue de la machine montée sur le banc de la ligne DiffAbs (synchrotron SOLEIL). A gauche la machine vue de face. A droite, la machine vue de profil montée avec détecteur (Mar CCD) et photodiode.

## 5.2. Déroulement de l'essai dynamique

La procédure d'essais dynamiques schématisée en **figure 24** est la suivante : l'échantillon est étiré (en une seconde environ) à une pré-déformation  $\lambda_a$  puis laissé à relaxer pendant cinq minutes afin de stabiliser la réponse mécanique. Une première séquence dynamique débute, pendant laquelle l'échantillon est cyclé avec une

amplitude crête à crête  $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$ , qui restera fixe pendant l'intégralité de l'essai. Pour cette première séquence, l'obturateur est positionné de manière à permettre le passage des rayons X lorsque l'échantillon atteint le maximum de déformation lors du cycle. La séquence dynamique contient une dizaine de fréquences et se déroule toujours de la plus petite fréquence (2 Hz) à la plus grande (80 Hz). Pour chaque fréquence d'essai, l'acquisition des clichés de diffraction ne débute qu'après une minute. Ce temps est jugé nécessaire pour permettre la stabilisation de la réponse mécanique et thermique (en raison de l'auto échauffement, cf. **figure 13b**). Pour chacune des fréquences d'essai, un seul cliché est enregistré et correspond donc à un signal moyenné après accumulation des cycles. A la fin de la première séquence dynamique, l'échantillon est repositionné à  $\lambda_a$  puis à nouveau laissé à relaxer pendant cinq minutes, temps pendant lequel la position de l'obturateur est repositionnée pour permettre l'acquisition des clichés à une autre déformation. Au total, huit séquences dynamiques sont réalisées, correspondant à huit déformations de l'échantillon. L'intérêt d'un tel essai est de pouvoir reconstituer l'évolution des paramètres cristallins le long d'un cycle à très grande vitesse de déformation.



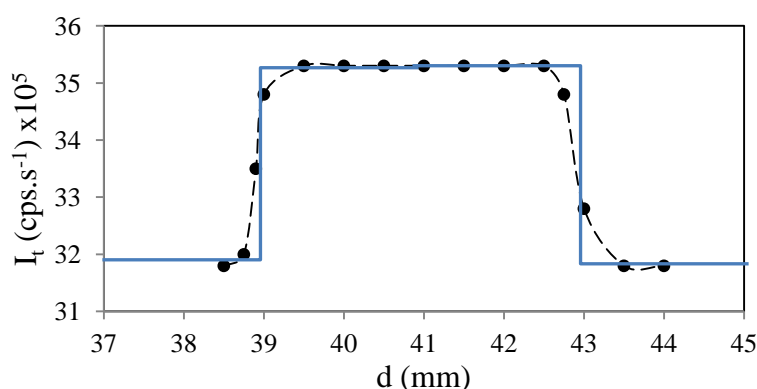
**Figure 24.** Procédure de l'essai dynamique.

### 5.3. Réglage du temps d'exposition

Le dispositif expérimental étant nouveau, des précautions particulières ont dû être prises afin d'estimer le temps optimal d'exposition de nos échantillons au rayonnement X.

#### a) Temps réel d'exposition à travers le stroboscope

En positionnant l'ouverture de l'obturateur face au faisceau de rayons X et en tradant la machine de traction perpendiculairement à ce faisceau, nous vérifions que l'intensité transmise à travers l'ouverture de l'obturateur suit quasiment une fonction créneau sur une largeur  $d=4\text{mm}$ , correspondant au diamètre de l'ouverture (**figure 25**).



**Figure 25.** Profil d'intensité à travers l'obturateur obtenu par mouvement du diffractomètre, la machine de traction étant fixée. Les points sont les intensités mesurées et les lignes représentent une fonction créneau.

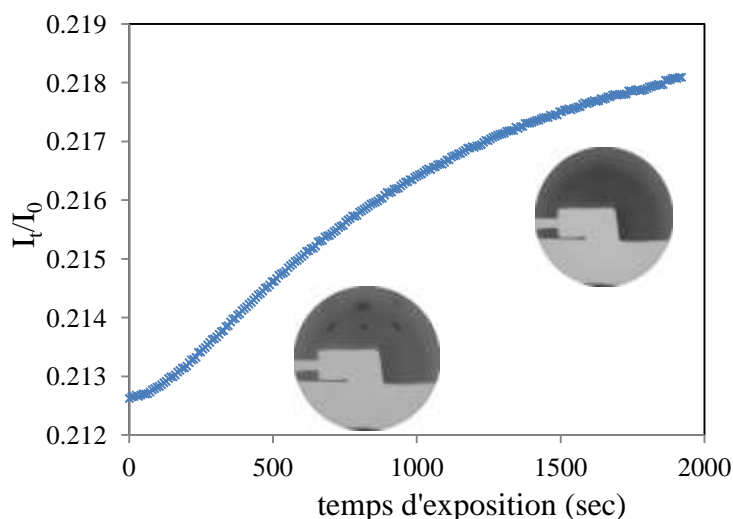
Lors d'un essai dynamique, le temps d'exposition réel de l'échantillon lors d'une succession de cycles  $\Delta t_{dyn}$  est donc déduit du temps d'exposition continu, en multipliant ce dernier par le rapport du diamètre de l'ouverture par le périmètre  $2\pi R$  ( $R=32\text{mm}$ ) parcouru par le centre de l'ouverture lors d'un cycle :

$$\Delta t_{dyn} = \frac{d}{2\pi R} \Delta t \quad (13)$$

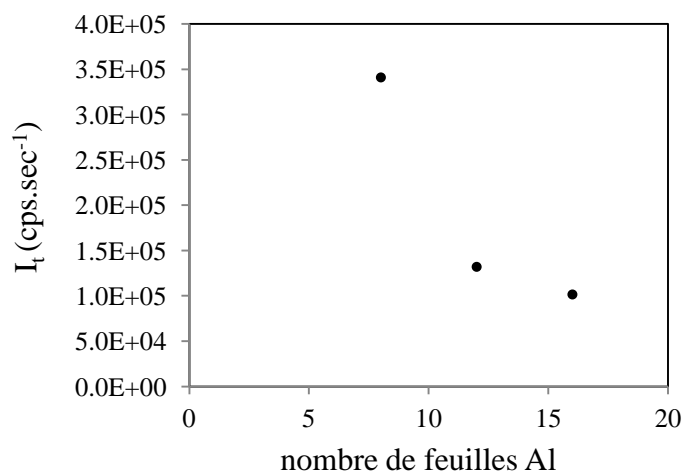
Le temps d'exposition réel de l'échantillon est alors environ égal à 2% (1/44) du temps de pose initial (il s'agit du temps que l'on aurait obtenu sans le système stroboscopique).

#### b) Choix du temps réel d'exposition

L'intensité incidente issue du rayonnement synchrotron est très intense et peut conduire à la dégradation de nos échantillons par irradiation si le temps d'exposition est trop long. La **figure 26** montre en effet que l'exposition d'un échantillon de NR à un flux continu de rayonnements X entraîne une augmentation de la transmission du signal, ce qui témoigne de la dégradation progressive du matériau. Cette irradiation peut également provoquer la destruction du réseau de chaînes impliquées dans la SIC (cf. clichés de diffraction en **figure 26**). Nous avons donc choisi de diminuer cette intensité en disposant des couches de métal entre la source de rayons X et le dispositif expérimental (**figure 27**).



**Figure 26.** Intensité du faisceau direct transmise à travers un échantillon de NR<sub>1.2</sub> étiré à  $\lambda = 6.2$  en fonction du temps d'exposition. Chaque point correspond à une mesure enregistrée après 8 secondes d'exposition. Le cliché de gauche est le premier enregistrement (pris après 8 secondes), le dernier est pris après 1920 secondes.



**Figure 27.** Intensité transmise à travers un échantillon de NR<sub>1.2</sub> étiré à  $\lambda = 6.2$  en fonction du nombre de couches de métal interposées.

Dans la suite, le temps de pose cumulé pour une fréquence d'essai donnée sera choisi à 220secondes (temps réel d'exposition à travers le stroboscope d'environ 5 secondes). Pour une séquence dynamique comportant au maximum dix fréquences, l'échantillon sera donc exposé au rayonnement X pendant une cinquantaine de secondes. Nous choisirons de limiter le nombre de séquences dynamiques à quatre par échantillon. Le temps d'exposition maximal par échantillon est alors d'environ 200 secondes. Grâce aux précautions prises pour diminuer l'intensité du faisceau incident, nous avons constaté que ce temps est assez court pour éviter le vieillissement des échantillons par irradiation. Des essais préliminaires ont en effet été réalisés avec ces temps de pose et selon la procédure décrite précédemment. Nous avons vérifié que l'ordre des fréquences pendant une séquence dynamique (de 2Hz à 80Hz ou bien de 80 Hz à 2 Hz) n'a pas d'effet sur les propriétés de cristallisation du



matériau. De plus, le signal diffracté par un matériau testé avant et après avoir été soumis à ses quatre séquences dynamiques reste sensiblement le même. Un essai dynamique complet nécessitera donc l'emploi de deux échantillons, ce qui permettra par la même occasion de limiter leur fatigue mécanique.

## 6. Bilan

Nous avons présenté la mise au point d'un dispositif de traction dynamique permettant de déformer des échantillons d'élastomère de différentes natures (caoutchoucs chargés et non chargés) à hautes fréquences et grandes amplitudes de déformation. Ce mode de sollicitation constitue une approche nouvelle pour la compréhension de la cinétique de cristallisation sous tension du caoutchouc naturel car les vitesses de sollicitation atteintes permettront probablement d'accéder aux temps caractéristiques de la SIC. Les principales nouveautés apportées par ce dispositif sont l'accession à une analyse in situ du phénomène de SIC à de très grandes vitesses de sollicitation et la possibilité d'étudier le cycle dynamique dans son ensemble grâce au réglage de la position d'un obturateur.

Les deux prochains chapitres traitent précisément de l'étude dynamique in situ de la cristallisation sous tension du NR<sub>1,2</sub>. Le dispositif présenté dans ce chapitre sera donc largement mis à contribution. L'étude dynamique sera également traitée dans la dernière partie de la thèse relative aux effets matériaux (réticulation, présence de charges et comparaison NR/IR).

## 7. Références

1. J. D. Long, W. E. Singer and W. P. Davey, *Industrial and Engineering Chemistry* **26**, 543-547 (1934).
2. M. F. Acken, W. E. Singer and W. P. Davey, *Industrial and Engineering Chemistry* **24**, 54-57 (1932).
3. H. Kawai, *Rheol. Acta* **14** (1), 27-47 (1975).
4. H. Hiratsuka, M. Hashiyama, S. Tomita and H. Kawai, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **8** (1-2), 101-126 (1973).
5. P. A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau and P. Sotta, *Polymer* **53** (15), 3313-3324 (2012).
6. S. Beurrot-Borgarino, Thesis, Ecole centrale de Nantes-ECN, Nantes, France, 2012.

---

# 7.

## *Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber*

---

Grâce au développement d'une machine de traction pour essais RX in-situ, les échantillons de caoutchouc peuvent à présent être sollicités lors de cycles dynamiques et à des vitesses de déformation nettement supérieures à celles étudiées précédemment (environ 5 décades). Dans ce premier article relatif à l'étude dynamique WAXS in-situ de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel, un premier ensemble de résultats sont présentés. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans Polymer.

Dans un premier temps, la cristallisation sous tension est observée au maximum d'extension atteinte lors de la déformation cyclique. L'observation RX in-situ indique une diminution de la cristallinité avec la fréquence. Dans ces conditions drastiques de sollicitation, la participation de l'auto-échauffement dans la fusion des cristallites est aussi à prendre en compte. Une loi empirique permettant de découpler les effets de vitesse et d'auto-échauffement - donc d'extraire le(s) temps caractéristique(s) de cristallisation uniquement induit par les effets de vitesse - est proposée. Les résultats mettent en évidence une accélération du processus de cristallisation sous tension lorsque la déformation moyenne est supérieure à 350%. Au dessus de cette déformation, l'orientation des chaînes semble suffisante pour promouvoir la cinétique de cristallisation sous tension.

# Chapitre 7. Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber

Nicolas Candau <sup>a,b</sup>, Laurent Chazeau <sup>a,b</sup>, Jean-Marc Chenal <sup>a,b</sup>, Catherine Gauthier <sup>d</sup>, José Ferreira <sup>a,b</sup>, Etienne Munch <sup>c</sup>, Cyrille Rochas <sup>d</sup>

Published in Polymer 53.13 (2012): 2540-2543

<sup>a</sup>Université de Lyon, CNRS

<sup>b</sup>MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, France

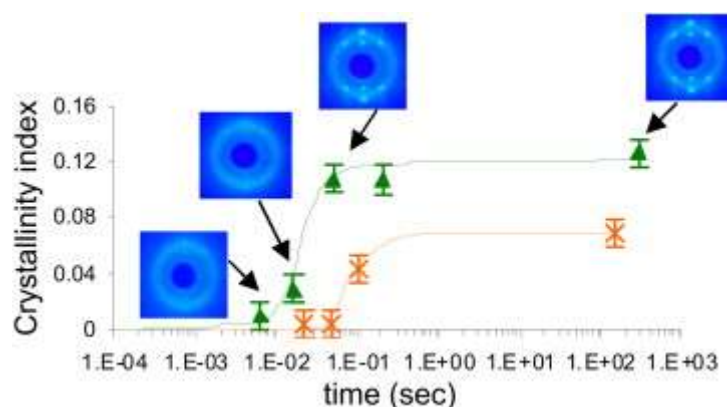
<sup>c</sup>Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de technologies, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9, France

<sup>d</sup> European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, 38000 Grenoble, France

## Table of Contents

Abstract.....	187
1. Introduction.....	187
2. Experimental .....	188
3. Effect of stretching ratio on SIC kinetics .....	189
4. Conclusion .....	193
5. Acknowledgement .....	193
6. References .....	193

## Abstract



Real time Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) measurements during cyclic tensile tests at high strain rates (from  $8 \text{ s}^{-1}$  to  $280 \text{ s}^{-1}$ ) and at room temperature on crosslinked Natural Rubber (NR) are performed thanks to the development of a specific homemade device. From the observed influence of the frequency on the crystallization index at the maximum sample elongation, a characteristic crystallization time is deduced. This is done by taking into account the material self-heating of the system during such unusually high strain rates. The results clearly demonstrate the existence of two different regimes for the dynamic process of strain induced crystallization. For the NR tested, the obtained characteristic time is around 20 ms when the material average elongation during the cyclic test is above a critical elongation value  $\lambda_c$ .  $\lambda_c$  is the minimum elongation needed to induce crystallization during low strain rate tensile tests. Moreover, a rapid increase of this characteristic time is found when the average elongation decreases below this critical value.

## 1. Introduction

In tire applications, the ability of natural rubber (NR) to crystallize under strain is one of the reasons for its supremacy over any other synthetic substitutes. Such ability explains its good crack growth resistance<sup>1-4</sup>. However crystallization is a dynamic process, which can be *a priori* inhibited if the material is submitted to very high strain rates. All the previous studies on strain induced crystallization (SIC) of natural rubber based systems were carried out in quasi-static conditions or low frequency cyclic tests (1 Hz -10 Hz). However, these testing conditions are not representative of a material use in real conditions and may be misleading for the very basic understanding of the link between crack growth resistance and strain induced crystallization.

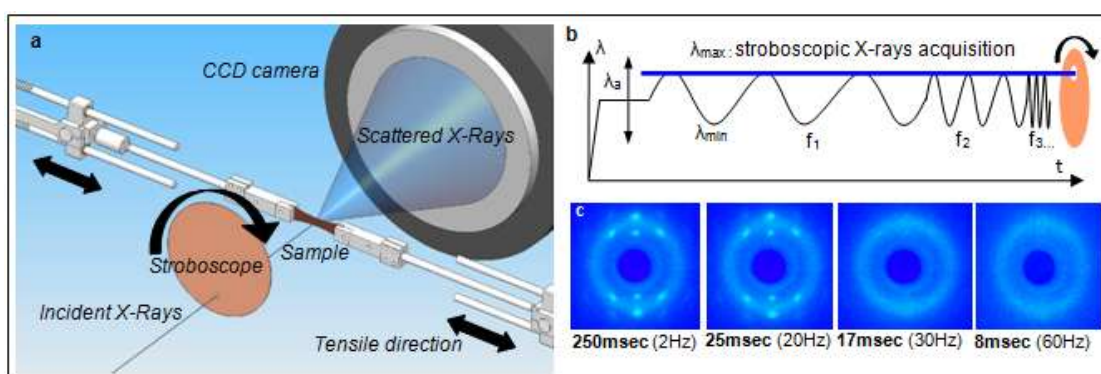
From thermal measurements after a rapid loading of the sample, Mitchell<sup>5</sup> has estimated that 50 ms are necessary to promote SIC at 400% elongation. It means that if the rate of deformation is high enough, even at a deformation ratio above 400%, SIC can be avoided. More recently, crystallization kinetics were studied by WAXS also performed after a rapid loading of the material<sup>6</sup>. However, in such experimental conditions, the lowest measurable characteristic time is limited by the acquisition time of the diffraction pattern. To decrease this time, currently around a few tens of

ms, the only experimental solution is to perform stroboscopic WAXS measurement during a cyclic test. Such experiments have already been performed in a pioneering study <sup>7</sup>, but at frequencies lower than 10 Hz, which are still too low.

## 2. Experimental

A new device has been built in our laboratory which enables us to obtain diffraction patterns of samples submitted to cyclic tensile tests with large amplitude and at higher frequency (up to 70 Hz). Thanks to this device (cf. **figure 1**), the diffraction pattern is not averaged over the whole cycle, but is acquired at a chosen elongation ratio. In addition the temperature increase of the material, which can be significant at high frequencies, is also estimated during the test thanks to the measurement of the sample surface temperature with an Infra-Red pyrometer (Microepsilon, CTLF-CF3-C3).

The material of the study is a crosslinked unfilled NR, obtained by sulphur vulcanization of NR gum according to the following recipe: rubber (100phr), stearic acid (2 phr), ZnO (1.5 phr), 6PPD (3 phr), CBS (1.9 phr), sulphur (1.2 phr). Sample sheets of 0.8 mm thickness were processed by hot pressing at 170 °C during 13 min. The network chain density ( $\nu$ ) estimated from the swelling ratio in toluene and from the Flory-Rehner equation<sup>8</sup> is around  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>. In order to avoid microstructure modification during the different mechanical tests, i.e. an uncontrolled Mullins effect, all the samples were stretched four times at the maximum elongation ratio expected during the in-situ cyclic tests ( $\lambda = 7$ ).



**Figure 1.** (a) General principle of the in-situ WAXS measurements, (b) Schematic representation of the acquisition history, (c) WAXS patterns obtained at  $\lambda_{\max} = 6.5$  ( $\lambda_a = 5,5$ ).

The stroboscopic acquisition of the WAXS pattern at the chosen elongation is made so that the time of exposure is  $1/44^{\text{th}}$  of the time for a complete cycle. This means that the exposure time needed for an acquisition is 44 times longer than the one needed in quasi-static conditions. The sample's gauge length is 6 mm. The device enables us to dynamically stretch the samples over a fixed amplitude  $\Delta\lambda$  ranging from 0 to several hundred per cent, around an average pre-elongation  $\lambda_a$  fixed at the beginning of the experiment. The testing procedure is the following: at first, the sample is stretched (in 1 s) at a fixed pre-elongation  $\lambda_a$ , then, after 5 minutes, dynamic deformation of amplitude  $\Delta\lambda$  is started at a given frequency, acquisition (at  $\lambda_{\max}$  thanks to the stroboscope) is then performed after one minute, during 220 s.

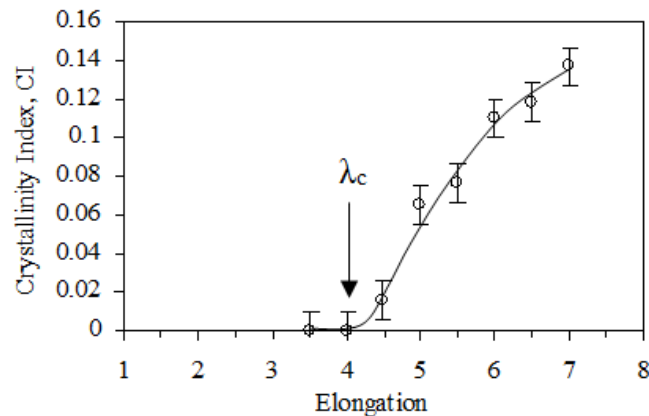
The WAXS study is carried out on the D2AM beam-line of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The X-ray wavelength is 1.54 Å. The two-dimensional (2D) WAXS patterns are recorded by a CCD Camera (Princeton Instrument). The in-situ measurements of the absorption by photomultipliers located ahead and behind the sample, are used to normalize the scattered intensities. Each scattering pattern is then azimuthally integrated over 180°. To extract the total intensity of the phase (amorphous or crystalline), peaks are then integrated over the 2θ Bragg-angle domain [5°, 30°]. The crystallinity index CI is calculated from the following formula <sup>9</sup>:

$$CI = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (1) *$$

where  $I_c$  is the diffracted intensity of the crystalline part and  $I_a$  the amorphous one.

### 3. Effect of stretching ratio on SIC kinetics

Prior to high velocity experiments, it is necessary to choose the most relevant  $\lambda_a$  values for the study. This is done thanks to WAXS quasi-static experiment as a function of the elongation ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  strain rate). **Figure 2** presents the evolution of the crystallinity index as a function of elongation, at room temperature, which is consistent with literature <sup>10</sup>. The critical elongation  $\lambda_c$  above which crystallization occurs can be estimated around 4.



**Figure 2.** Crystallinity index versus elongation under quasi-static conditions and at room temperature <sup>\*\*</sup>.

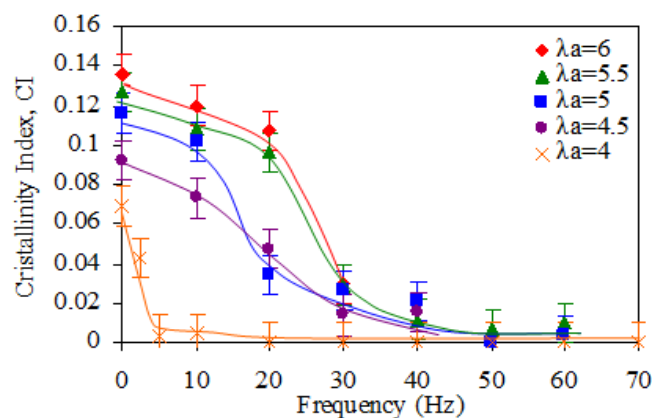
Hence, the chosen pre-elongation values for the dynamic tests are 4, 4.5, 5, 5.5 and 6.  $\Delta\lambda$  is equal to 2, chosen so that it can promote a significant change of

\* La présente formule diffère quelque peu de celle utilisée dans le reste de la thèse. Nous noterons cependant que les deux formules conduisent à une estimation de la cristallinité assez semblable.

\*\* Dans cet article  $\lambda_c$  est estimé à 4. Cette valeur a été réévaluée dans autres chapitres grâce à une analyse plus fine de la courbe de traction. Nous garderons la valeur  $\lambda_c = 4.3$  comme référence dans l'ensemble de la thèse.

crystallinity. With such a value, the maximal available frequency of 70 Hz corresponds to a slewing rate of  $280 \text{ s}^{-1}$ , much higher than the maximum strain rate reached in previously published works <sup>5-7</sup>. Depending on the pre-elongation value  $\lambda_a$ , the sample will always or partly be in the crystallization domain defined in quasi-static conditions. It must be emphasized that if a cycle is performed at very low frequency, CI should vary between its static values at  $\lambda_{\min} = \lambda_a - \Delta\lambda/2$ , and  $\lambda_{\max} = \lambda_a + \Delta\lambda/2$  respectively.

The experiments are successively performed at frequencies ranging from 2 Hz to 70 Hz. The results presented in **figure 3** evidence a decrease of the crystallinity index (CI) with the frequency increase, whatever the pre-elongation value. For all  $\lambda_a$ , except  $\lambda_a = 4$ , the crystallinity index (CI) decreases following two regimes: at first, a slow decrease is observed from a value which is consistent with the one measured in quasi-static conditions; then at a critical frequency, CI rapidly drops to reach a zero or a very low value. This critical frequency increases with  $\lambda_a$ . A residual crystallinity is observed for the highest pre-elongation values ( $\lambda_a = 5.5$  and  $\lambda_a = 6$ ).



**Figure 3.** Crystallinity index during cyclic tensile test measured at  $\lambda_{\max}$ , for various pre-elongations and frequencies. Data obtained in quasi-static conditions are added at the corresponding frequency of 0 Hz. Solid lines are included to aid with the readability of the graph.

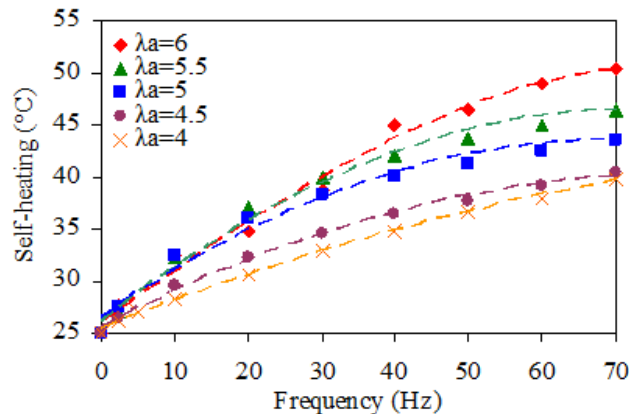
To address the influence of self-heating under such cyclic conditions, surface temperature of the sample is measured. As shown on **figure 4**, the sample temperature increases with frequency. Moreover, from 40 Hz to 70 Hz, the higher the pre-elongation, the higher the heat dissipated. The crystallinity has been previously measured as a function of temperature under quasi-static conditions, for different fixed elongation values. It was found that CI varies almost linearly with temperature (in the temperature and elongation ranges tested). A negative slope of around  $-0.0015/^\circ\text{C}$  was estimated, regardless of the elongation value. Such a dependence has already been reported in the literature for very similar materials and experimental conditions <sup>9</sup>. Following the assumption of an equivalence between the heat brought by an external source and the heat brought by the sample self-heating, we can estimate the CI variation associated to temperature changes in our system. For the highest frequency value (70 Hz), the temperature increase could be at the origin of a CI

decrease of around 0.04 for cyclic tests at  $\lambda_a = 6$  and 0.015 for cyclic tests at  $\lambda_a = 4$ . Clearly, this cannot explain the abrupt CI drop observed on **figure 3**. This drop must be the consequence of a crystallization process that is slow compared to the strain rate of the test. Thus, a characteristic time for this process can be extracted from our data.

As evidenced by the data of Rault et al. <sup>11</sup>, under static conditions, the decrease of CI with an increase of temperature can be seen as the result of an increase of  $\lambda_c$  with temperature. For the same NR, they have found that  $\lambda_c$  increases with a 0.036/°C slope. A consequence of such an increase is that the elongation domain, in which SIC can occur, decreases. Thus, in **figure 5**, the CI values are re-plotted as a function of a normalized time  $(t(\lambda_{max})-t(\lambda_c))$ , the time during which the sample is elongated from  $\lambda_c$  (deduced from Rault's data) up to  $\lambda_{max}$ , within one cycle. The SIC data previously obtained under quasi-static conditions are added to the graph. They confirm that the CI values at low frequency, i.e. long time, tend toward the CI values under quasi-static conditions. As shown on the plot, above several hundred milliseconds, the maximum crystallinity is reached, for pre-elongations varying from  $\lambda_a = 4.5$  to  $\lambda_a = 6$ . At  $\lambda_a = 4$  a retardation of the induction time of crystallization is observed. A fit of the data with a stretched exponential function is proposed:

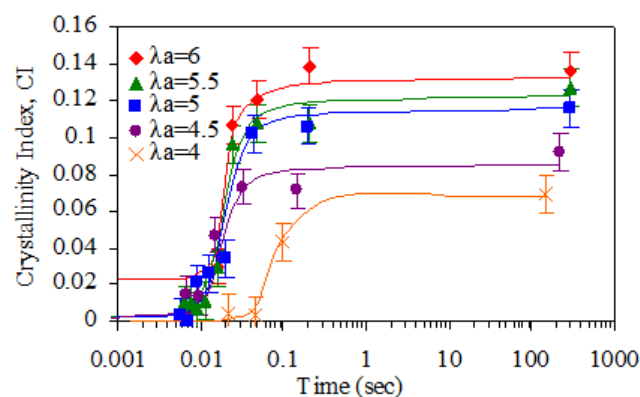
$$CI = CI(\lambda_{min}) + (CI(\lambda_{max}) - CI(\lambda_{min})) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^n\right) \quad (2)$$

In such an equation,  $\tau$  corresponds to a characteristic time of the crystallization phenomenon, while  $n$  is related to the distribution of this characteristic time.  $CI(\lambda_{min})$  and  $CI(\lambda_{max})$  are deduced from CI measurements under quasi-static conditions, corrected for the temperature effect.  $n$  is found equal to 3 (+/-0.5) regardless of the pre-elongation. As shown on **figure 5**, the fitting law is in good agreement with the data. A residual crystallinity should remain at very low times (high frequencies) for the test at  $\lambda_a=6$ , as indicated by the fit. Its expected value should be close to the CI found at  $\lambda_{min}$  during the quasi-static elongation but at a temperature corresponding to the one reached during the cyclic test. However, the experimental value is lower. This might be explained by a slight underestimation of the self-heating phenomenon.



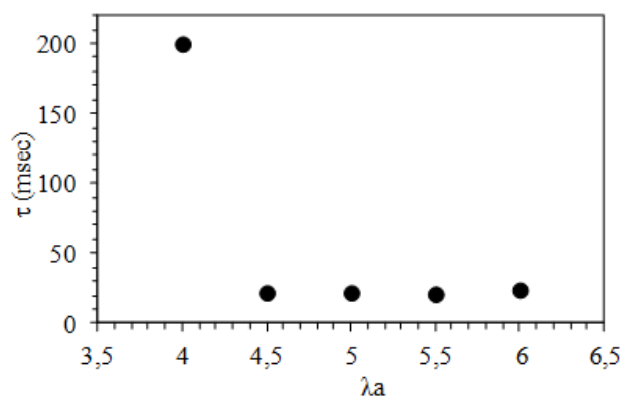
**Figure 4.** Surface temperature of the sample as a function of the frequency.





**Figure 5.** Crystallinity index versus normalized time for various pre-elongations. Data obtained in quasi-static conditions are added at the corresponding times. Curves fitting (equation (2)) are added in solid lines.

**Figure 6** plots the deduced characteristic time. The characteristic time is found to be almost constant for pre-elongation values above the critical elongation  $\lambda_c=4$ . It is around 20 ms. This value is two times lower than the one found by Mitchell<sup>5</sup> measured using a thermal analysis at an elongation of  $\lambda = 6.5$ . However, his estimation of 50 ms includes the time needed to deform the sample up to  $\lambda_c$ . Subtracting this time, both values are found to be in good agreement. The corrected characteristic time of crystallization for the unique test at  $\lambda_a = 4$  is 10 times larger than the characteristic time found for higher  $\lambda_a$ . Such a result is expected since it is known that below a critical elongation, NR crystallization is a very slow process whose kinetics is related to the one observed without strain\*. The increase of  $\tau$  with a decrease of the elongation is due to the transition from the rapid SIC process to the slow thermally induced crystallization process<sup>12</sup>.



**Figure 6.** Crystallization characteristic time versus the average elongation during cyclic tests.

\* les aspects cristallisation thermique ont été discutés dans le chapitre 4.

## 4. Conclusion

We have presented here a unique set of experiments which provide the crystallinity index of NR at the maximum elongation during high velocity tensile cyclic tests. Results confirm that SIC is a dynamic process with two different regimes depending on the elongation level: one regime with a slow crystallization kinetics, and another one in which molecular orientation induced by the elongation is sufficiently high to promote a fast process. In the second regime, the crystallization characteristic time – defined here as the time needed to crystallize, once the sample is elongated above the critical elongation for SIC under quasi-static conditions – is independent of the average elongation of the cyclic test. It is estimated at around 20 ms for the tested NR.

The existence of the first regime should be confirmed by experiments with different strain amplitudes. Moreover, thanks to work in progress, CI obtained here at the maximum elongation value will be completed by CI along the complete cycle. This will be done on different materials to study the influence of the network chain density ( $\nu$ ) or the fillers as well<sup>13</sup>. These data will be of a major importance in the construction of a physical model predicting the kinetics of the strain induced crystallization for natural rubber compounds.

## 5. Acknowledgement

The authors are indebted to the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) for providing the necessary beamline time and technical assistance in the experiments on the D2AM line.

## 6. References

1. N. Saintier, G. Cailletaud and R. Piques, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **528** (3), 1078-1086 (2011).
2. L. Munoz, L. Vanel, O. Sanseau, P. Sotta, D. Long, L. Guy and L. Odoni, *Key Engineering Materials* **1382** (488), 666 (2011).
3. J. B. Le Cam and E. Toussaint, *Macromolecules* **43** (10), 4708-4714 (2010).
4. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Rubber Chem. Technol.* **77** (2), 303-316 (2004).
5. J. C. Mitchell and D. J. Meier, *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **6** (10PA), 1689-& (1968).
6. M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda and N. Ohta, *Polymer* **53** (3), 864-872 (2012).
7. H. Hiratsuka, M. Hashiyama, S. Tomita and H. Kawai, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **8** (1-2), 101-126 (1973).
8. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11** (11), 521-526 (1943).
9. S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, M. Tosaka, S. Poompradub, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Macromolecules* **38** (16), 7064-7073 (2005).
10. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
11. J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein and P. A. Albouy, *Macromolecules* **39** (24), 8356-8368 (2006).
12. J. M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal and C. Gauthier, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **45** (8), 955-962 (2007).

13. J. M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy and Y. Bomal, *Polymer* **48** (23), 6893-6901 (2007).

---

# 8.

## *Strain induced crystallization of natural rubber during dynamic cycles: Competition between strain rates and memory effect*

---

La cristallisation sous tension (SIC) du caoutchouc naturel (NR) est étudiée lors de cycles dynamiques à hautes fréquences. La procédure expérimentale est identique à celle présentée dans le chapitre précédent : les échantillons sont prédéformés, laissés à relaxer pendant cinq minutes et sollicités dynamiquement. Lors du chapitre précédent, nous avons étudié la SIC uniquement au maximum de déformation pendant le cycle. Dans ce chapitre, grâce à un réglage de l'obturateur du système stroboscopique sur différentes positions, son évolution est maintenant suivie sur l'ensemble du cycle pour différentes configurations d'essais dynamiques.

Deux cas de figure peuvent être distingués suivant que les cycles sont réalisés en partie ou en totalité au dessus de la déformation de fusion  $\lambda_m$ . Dans le premier cas, lorsque la déformation imposée au minimum du cycle  $\lambda_{min}$  est inférieure à  $\lambda_m$ , la SIC est peu développée. Inversement, pour les cycles où  $\lambda_{min}$  est supérieure à  $\lambda_m$ , la cristallisation est favorisée grâce à un effet mémoire de l'orientation des chaînes cristallisables. En revanche, dans ces conditions, la fusion semble accélérée puisqu'elle intervient à une déformation plus élevée que la fusion ayant lieu lors d'un cycle en traction lente. Cette accélération est probablement liée aux temps d'essais dynamiques trop courts, ne permettant pas à la phase amorphe de relaxer la contrainte et donc de favoriser la stabilité des cristallites. Enfin, en comparant les cycles dynamiques réalisés à température ambiante et 50°C, il apparaît que l'effet de la température sur la SIC s'atténue à haute vitesses de sollicitations, i.e. lorsque la cristallisation est forcée de s'opérer à grande déformation. Cette observation est confirmée par ailleurs grâce à des essais mécaniques en traction monotone. Ce résultat semble cohérent avec la thermodynamique de cristallisation. En effet, lorsque la cristallisation a lieu à grandes déformations, la nucléation est principalement contrôlée par l'énergie de déformation alors que la contribution d'origine enthalpique a un impact plus limité.

# Chapitre 8. Strain induced crystallization of natural rubber during dynamic cycles: Competition between strain rate and memory effect

Nicolas Candau <sup>a,b</sup>, Laurent Chazeau <sup>a,b</sup>, Jean-Marc Chenal <sup>a,b</sup>, Catherine Gauthier <sup>c</sup>, José Ferreira <sup>a,b</sup>, Etienne Munch <sup>c</sup>, Dominique Thiaudière <sup>d</sup>

Submitted to Polymer

<sup>a</sup>Université de Lyon, CNRS

<sup>b</sup>MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, France

<sup>c</sup>Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de technologies, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9, France

<sup>d</sup>Institut Lumière Matière, UMR5306 CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>d</sup>Synchrotron SOLEIL - Ligne de lumière DIFFABS, L'orme des merisiers, Saint Aubin, 91192 Gif sur Yvette, France

## Table of Contents

Abstract.....	197
1. Introduction.....	197
2. Materials and experiments .....	198
2.1. Materials .....	198
2.2. Mechanical characterization .....	199
2.3. In situ WAXS measurements at slow strain rate.....	199
2.4. In situ WAXS measurements in dynamic conditions.....	200
3. Experimental results .....	201
3.1. Crystallite morphology and orientation .....	201
3.2. Crystalline cycles at high strain rates .....	202
4. Discussion .....	206
4.1. Effect of self-heating on the cyclic test results .....	206

4.2. Temperature and strain rate influence on $\square$ CI.....	208
5. Conclusion.....	210
6. Acknowledgements.....	211
7. Appendix.....	211
8. References .....	212

## **Abstract**

Strain-induced crystallization (SIC) of natural rubber (NR) is studied during cycles (between  $\lambda_{\min}$  and  $\lambda_m$ ) at high frequency thanks to a recently designed homemade machine. Two cases can be distinguished: the cycle can be performed partly ( $\lambda_{\min} < \lambda_m$ ) or totally ( $\lambda_{\min} > \lambda_m$ ) above the melting stretching ratio  $\lambda_m$ . In the second case, a memory effect due to the crystallites orientation is observed during the loading. However, by increasing the frequency, this memory effect is suppressed due to (i) nucleation delay and (ii) self-heating, which becomes high enough to sufficiently delay  $\lambda_m$ , so that  $\lambda_{\min} < \lambda_m$ . During unloading, the melting is accelerated during the dynamic cycle compared to the cyclic test at slow strain rate ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). A possible explanation is that the amorphous chains surrounding the crystallites have not sufficient time to relax and thus decrease the thermal stability of the crystallites. Finally, cycles performed at room temperature and  $50^\circ\text{C}$  are compared. It appears that the effect of temperature on SIC kinetics vanishes at high strain rates, i.e. when crystallization is forced to occur at high stretching ratio. This is explained by the fact that nucleation is mainly controlled by strain energy while the enthalpic contribution has a limited role.

## **1. Introduction**

Strain Induced crystallization (SIC) of Natural Rubber (NR) is currently of great interest for both industrial and academic communities. The excellent properties of NR are thought to be the consequence of its ability to crystallize under strain. In particular, there are ongoing works to understand the crack growth and fatigue behavior of NR <sup>1-5</sup>.

The SIC of NR was for the first time evidenced by Acken and Long <sup>6, 7</sup>, only few years after the discovery of SIC in 1925 <sup>8</sup>. The characteristic time of this phenomenon is in the range of the characteristic times of the loading of the material in usual applications. The problem is that such rapid SIC kinetics remains difficult to characterize.

In literature, the strategy to study SIC has been often indirect, by the use of thermal <sup>9-11</sup> or mechanical measurements <sup>12</sup>. Unfortunately, these techniques provide only partial information, as they do not give access to the crystalline microstructure. The progressing ability of WAXS detectors has then been used to capture more and more rapidly a diffraction pattern. In particular, recent in situ WAXS experiments using impact tensile test <sup>13, 14</sup> allowed evaluating SIC process on a sample rapidly stretched and relaxed in the deformed state. Even if it gives interesting results

concerning the very first stage of the SIC process, no measure can be performed during the deformation of the sample.

The stroboscopic approach can be used to solve this problem. It allows recording WAXS patterns by accumulation of the diffracted intensity thanks to a stroboscopic acquisition. The advantages of such a technique are first to avoid any averaging over an elongation domain (since a stroboscopic device selects the desired elongation level), secondly to enable in situ WAXS measurements in a frequency range never reached before. With this technique, the pioneering work of Kawai clearly evidenced that crystalline fraction measured during the dynamic cycles decreases when frequency increases from 0.1 Hz to 10 Hz<sup>15</sup>. More recently, Albouy<sup>16</sup> used same approach but in a larger frequency range (from 0.01 Hz to 50 Hz) and evidenced the coexistence of both crystallization and melting kinetics which are found in the range of several decades of milliseconds. We also presented preliminary results and showed that SIC kinetics increases when stretching ratio increases<sup>17</sup>. However, these studies only focused on the minimum and maximum stretching ratio reached during the dynamic cycle.

This paper is thus dedicated to the study of SIC during of a whole dynamic cycle at high frequency thanks to the improvement of our stroboscopic device. A complete analyze of the crystalline features such as the crystallinity index (CI), the size of the crystallites ( $L_{hkl}$ ), their orientation ( $\psi_{hkl}$ ) is proposed. Several loading and thermal conditions are explored with various pre-stretching values, dynamic amplitude and temperature. This last parameter is known to be a major one that control SIC in NR at relatively slow strain rate<sup>12, 18, 19</sup>. Its effect on SIC at high strain rates is especially studied in a last section.

## 2. Materials and experiments

### 2.1. Materials

*The samples composition is the following: NR rubber gum (Technically Specified Rubber TSR20) provided by Michelin Tire Company, stearic acid (2 phr, i.e. 2 g per 100 g of rubber), ZnO (1.5 phr), 6PPD (3 phr), CBS (1.9 phr) and sulfur (1.2 phr). The material has been processed following the Rauline patent<sup>20</sup>. First, the gum is introduced in an internal mixer and sheared for 2 min at 60°C. Then, the vulcanization recipe is added and the mix is sheared for 5 min. The material is afterward sheared in an open mill for five minutes at 60°C. Sample sheets are then obtained by hot pressing at 170°C during 13 min. Dumbbell-shaped samples, with a 6 mm gauge length ( $l_0$ ) and 0.8 mm thickness, are machined. The number density of the elastically effective subchains (so-called hereafter average network chain density  $\nu$ ) was estimated from the swelling ratio in toluene and from the Flory – Rehner equation<sup>21</sup> and found equal to  $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ . This density is tuned so that (i) it promotes the development of strain-induced crystallization<sup>22</sup> and (ii) it is high enough to avoid an inverse yield effect<sup>23</sup>. In order to avoid microstructure modification during the different mechanical tests, i.e. an uncontrolled Mullins effect, the samples are stretched four times up to stretching ratio ( $\lambda = 7$ ) higher than the maximum stretching ratio reached during the in situ cyclic tests ( $\lambda = 6$ ).*

## 2.2. Mechanical characterization

The EPLEXOR® 500 N of Gabo Qualimeter society (Ahlden, Germany) is used in order to carry out mechanical characterization at different temperatures. Mechanical tests consist of a monotonic stretching at various strain rates, and from the relaxed state up to the maximum stretching ratio  $\lambda = 6$ . Before each tensile test, a soak time of five minutes guarantees that the desired temperature, obtained by air circulation, is homogeneous in the oven. For all the mechanical tests, the tensile force is converted into nominal stress  $\sigma = F/S_0$ . Stress is then plotted as a function of the nominal stretching ratio  $\lambda = l/l_0$ .  $\lambda$  is accurately measured thanks to a video extensometer.

When NR crystallizes, its stress strain curves exhibits a relaxation followed by a stress hardening. This is better visualized by plotting the tangent modulus  $E_t$ , defined as the derivative  $d\sigma/d\lambda$ , as a function of  $\lambda$ . It has been widely shown in literature that the stretching ratio at the beginning of the mechanical relaxation gives a good estimate of the crystallization onset  $\lambda_c$ <sup>3, 12, 23-25</sup>. Hence  $\lambda_c$  will be estimated as the stretching ratio at which  $dE_t/d\lambda$  is equal to zero.

## 2.3. In situ WAXS measurements at slow strain rate

The in situ WAXS experiments are carried out on the D2AM beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The X-ray wavelength is 1.54 Å. Tests are performed in a temperature-controlled chamber, which enables to submit the samples to more or less complex thermo-mechanical history. The following tests are performed: (i) stretching at a constant strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and heating in the deformed state, (ii) stretching after pre-heating (from room temperature to 80°C), (iii) thermal cooling in the deformed state after stretching at high temperature (above room temperature). Cooling rate is measured but not controlled. It can be roughly estimated equal to  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

The two-dimensional (2D) WAXS patterns are recorded by a CCD camera (Princeton Instrument). The beam size is small enough ( $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ) to avoid superimposition with the scattered signal. The background, (i.e. air scattering and direct beam intensities) is properly measured in absence of any sample. It can then be subtracted to the total intensity scattered in the presence of the rubber sample. The corrected scattering intensity is finally normalized by the thickness and the absorption of the sample. Each scattering pattern is integrated azimuthally. The deconvolution of the curve  $I=f(2\theta)$  enables the extraction of the intensity at the peak top and the width at half height of each crystalline peak and the intensity at the peak top of the amorphous phase. The crystallinity index CI is then determined as follows<sup>26</sup>:

$$CI = \frac{I_{a0} - I_{a\lambda}}{I_{a0}} \quad (1)$$

where  $I_{a0}$  and  $I_{a\lambda}$  are the intensity of the amorphous phase at the peak top in the unstretched state and the stretched state, respectively. The average crystallite sizes  $L_{hkl}$  ( $L_{200}$ ,  $L_{102}$  and  $L_{002}$ ) in the direction normal to the  $(hkl)$  planes, are estimated from the Scherrer equation:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda_w}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad (2)$$

where  $\lambda_w$  is the wavelength and  $\theta$  is the Bragg angle. In this study, each crystalline peak is fitted with a Lorentzian function in which the width at half-height is  $\beta_{1/2}$ . According to the parameters chosen for the fit of the experimental peak, the K value is 0.64<sup>27</sup>. In order to measure the average crystallite size in the stretching direction  $L_{002}$  ( $c_1$ ), the tensile test machine

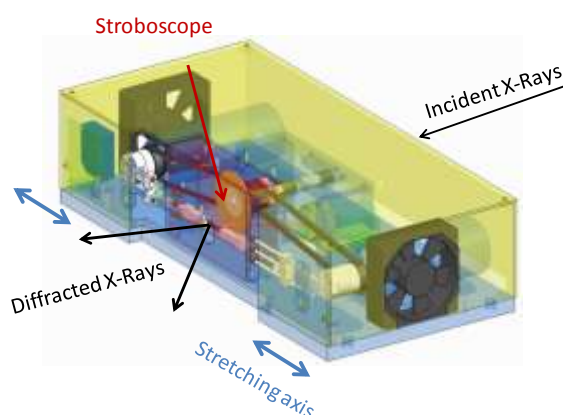


is tilted by an angle around  $10^\circ$ . In a previous paper <sup>28</sup> an empiric relationship between the crystallites lateral sizes has been established:  $b_1 \sim a_1/3$  with  $L_{200} = a_1$  and  $L_{020} = b_1$ . The  $b_1$  value is deduced from the measurement of  $L_{120}$ . Given that the angle between the plans (120) and (020) is equal to  $19^\circ$ ,  $b_1$  ( $L_{020}$ ) is equal to  $0.94L_{120}$ . The average volume of the crystallites is then defined by  $V = 0.94L_{120}L_{200}L_{002}$  and is therefore proportional to  $L_{200}^2$ .

The orientation of crystallites  $\psi_{hkl}$  is given by half width at half-height of the crystalline peak in the direction normal to the plane (hkl), integrated over the azimuth.

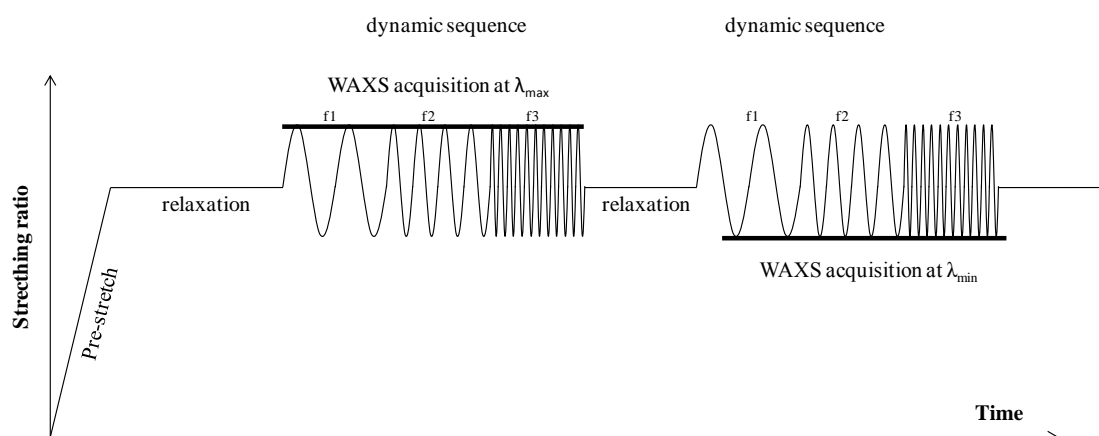
## 2.4. In situ WAXS measurements in dynamic conditions

A specifically dedicated apparatus was developed in order to perform WAXS measurements during high velocity cyclic tensile tests with large amplitude and high frequencies (up to 80 Hz) <sup>17</sup>. Thanks to a stroboscopic acquisition, the diffraction pattern is not averaged over the whole cycle, but is acquired at a chosen stretching ratio. In addition, the temperature increase of the material, which can be significant at high frequencies and large amplitude, is also estimated during the test thanks to the measurement of the sample surface temperature with an Infra-Red pyrometer (CTLF-CF3-C3) of Micropsilon (Saint Germain en Laye, France).



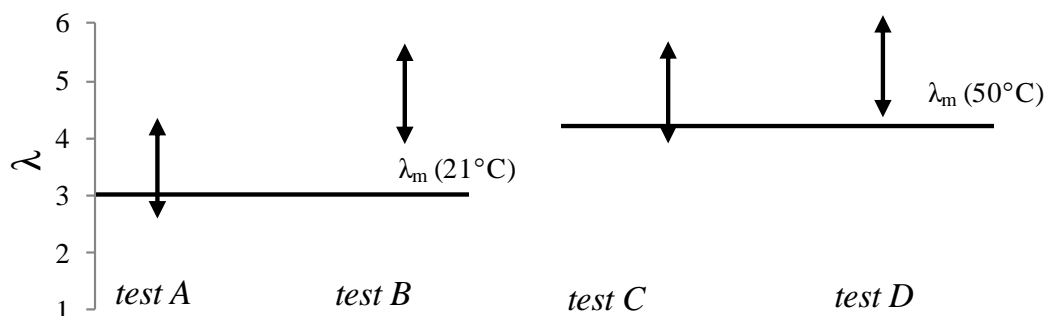
**Figure 1.** View of the homemade tensile test machine.

The stroboscopic acquisition of the WAXS pattern at the chosen stretching ratio is made so that the time of exposure is  $1/44^{\text{th}}$  of the time for a complete cycle. This means that a 1 sec exposure time at given elongation needs an acquisition over 44 cycles. The device enables to dynamically stretch the samples over a fixed amplitude  $\Delta\lambda$  ranging from 0 to several hundred percent, around an average pre-stretch  $\lambda_a$  fixed at the beginning of the experiment. The testing procedure is the following: at first, the NR sample is first rapidly pre-stretched at different  $\lambda_a$  and let relax in the deformed state during five minutes. Sample is then dynamically deformed around  $\lambda_a$  with the amplitude  $\Delta\lambda = \lambda_{max} - \lambda_{min}$  with an increasing frequency (from 2Hz to 80Hz) following the dynamic sequence schemed in figure 2. Once the sequence is finished, the sample is kept at  $\lambda_a$  during five minutes. During this relaxation phase, the aperture of the stroboscopic system is changed for another position. This procedure is repeated for 8 positions of the cycle. In order to limit fatigue during the dynamic tests, each sample is submitted to only four dynamic sequences (four positions), i.e. two samples are used to describe the whole cycle.



**Figure 2.** Procedure for a dynamic test performed with the homemade tensile test machine.

The dynamic amplitudes reached during each test are summarized in **figure 3**. Tests A, B are performed at room temperature and tests C and D at 50°C. Pre-stretching values  $\lambda_a$  are modified in order to perform cyclic tests above or below the melting stretching ratio. The dynamic amplitude  $\Delta\lambda$  is chosen equal to 1.8. This value is high enough to expect a variation of CI during the dynamic cycle. Indeed, if the amplitude is too low, the CI variations measured during the cycle are too weak (refer to figure 13 in the appendix).



**Figure 3.** Dynamic amplitude (arrows) for the tests performed at room temperature (tests A, B) and 50°C (tests C, D).  $\lambda_m$  measured from experiments performed at slow strain rates at room temperature and 50°C are added (solid lines).

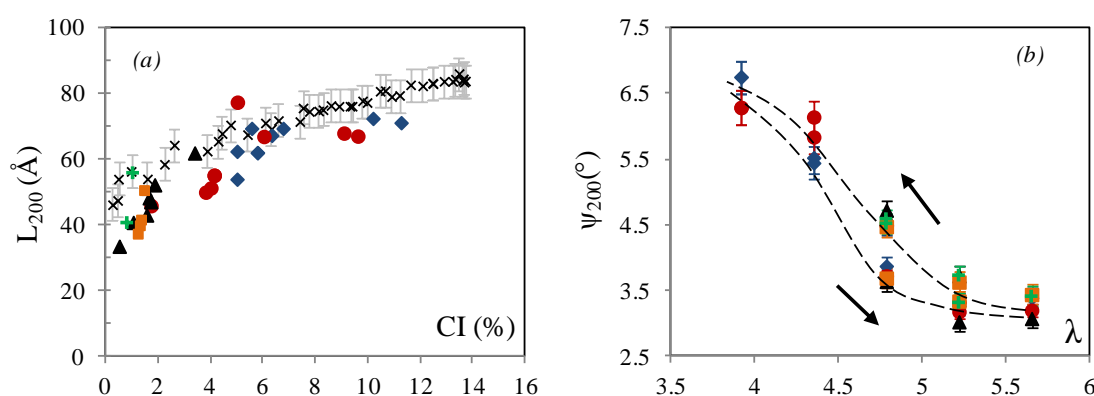
### 3. Experimental results

#### 3.1. Crystallite morphology and orientation

The evolution of the crystallite size  $L_{200}$  is presented in **figure 4a** as a function of CI. On the basis of this experimental relation coupled with a thermodynamic model<sup>28</sup>, we proposed in a previous paper that, during stretching at room temperature and

slow strain rate, SIC occurs by an increasing number of crystallite populations of increasing size. These populations successively disappear during the unloading in the reverse order. The relatively good superimposition of the dynamic data with the quasi-static ones, suggests that an increase of the frequency during a dynamic cycle has the same effect than an decrease of the stretching ratio during a cycle at slow strain rate, i.e. a disappearance of crystallite populations from the biggest ones to the smallest ones. Same conclusions for the other dynamic tests, for which  $L$ -CI curves are given in the appendix (**figure 14**).

**Figure 4b** shows the orientation of the crystallites as a function of the stretching ratio: the crystallites orient during the loading and disorient during unloading. This is consistent with studies from the literature performed on NR samples stretched at slow strain rate<sup>22, 29</sup>. At a given stretching ratio, crystallites are less oriented during the unloading step, leading to an hysteretic shape. Similar results are obtained for the same cyclic test but performed at slow strain rate (unpresented data). The orientation of the crystallites is thus strain dependent but not strain rate dependent.



**Figure 4.** (a)  $L_{200}$  versus CI and (b) orientation of crystallites versus  $\lambda$  for test B performed at 2 Hz (diamond symbols), 5 Hz (circle symbols), 10 Hz (triangle symbols), 20 Hz (square symbols) and 40 Hz (plus symbols). The  $L_{200}$  -CI curve from test at room temperature and slow strain rate are added (cross symbols). Arrows indicate the direction of the cycle.

### 3.2. Crystalline cycles at high strain rates

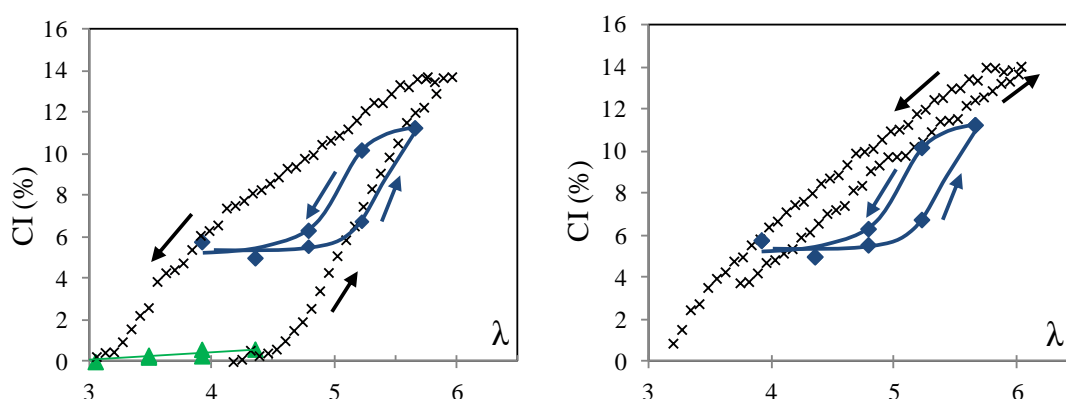
**Figure 5a** presents the evolution of CI as a function of the stretching ratio for tests A and B performed at 2 Hz. The crystalline cycle for a NR sample stretched at room temperature and at slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) is added for comparison. At slow strain rate, first crystallites appear at  $\lambda_c = 4.3$ , so-called hereafter stretching ratio at SIC onset. During unloading, CI progressively decreases and the crystalline phase totally disappears at the melting stretching ratio  $\lambda_m = 3$ . At slow strain rate, the hysteretic shape of the CI curve observed during the cyclic deformation is explained by the kinetic nature of the crystallization process while melting occurs at the thermodynamic equilibrium. In the following, crystallization and melting curves obtained at slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) will be used as “reference curves”.

For test A, all crystallites melt during unloading because  $\lambda_{\min} < \lambda_m$ . SIC is poorly developed during loading and no hysteretic shape is observed. This is due to the low  $\lambda_{\max}$  value ( $\lambda_{\max} \sim \lambda_c$ ). For test B ( $\lambda_{\min} > \lambda_m$ ), the cycles exhibit a very peculiar shape. Two parameters can be discussed: CI at  $\lambda_{\min}$  (hereafter called  $CI_m$ ) and CI variation between  $\lambda_{\min}$  and  $\lambda_{\max}$ , namely  $\Delta CI$ .  $CI_m$  is around 6%, close to the value reached at same  $\lambda$  for the reference-melting curve. This CI value remains constant between  $\lambda_{\min}$  and  $\lambda = 5$ . For higher stretching ratios (between 5 and 5.6) CI strongly increases and follows the reference-crystallization curve. This result is unexpected, recalling that crystallization is a kinetic process. In a previous work <sup>30</sup>, from monotonic tests performed with strain rates varying from  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$  (i.e. equivalent to 2 Hz), we found that the stretching ratio at SIC onset is delayed from 4.3 to 5.6 (i.e. up to  $\lambda_{\max}$  of our test). Thus the CI increase at  $\lambda_{\max}$  and at 2Hz is unlikely. We aim now to understand the origin of this SIC enhancement.

The effect of the accumulation of the cycles with time is first discussed. Beurrot et al. <sup>4</sup> followed the evolution of CI at  $\lambda_{\max}$  during dynamic fatigue tests performed in very similar conditions than ours (in particular with  $\lambda_{\max} > \lambda_m$ ). 5 min after the pre-stretch, the CI only increases of 0.5%. This value seems too low to explain the strong enhancement of SIC during the loading step of the dynamic test.

SIC enhancement at high strain rate can also be attributed to the trapping of free entanglements, which act as new nucleation sites. This has been recently shown by Zhao et al. <sup>31</sup> during tests performed on weakly vulcanized NR. Such phenomenon is unlikely in our study given the high network chain density of our NR sample (above the entanglements density).

To go further in the analysis, the effects of the strain rate and the effects due to the cyclic loading are discriminated. This is done by performing a new cyclic test above  $\lambda_m$ , but now at slow strain rate (**figure 5b**). The unloading curve is unchanged compared to the reference-melting curve of **figure 5a**. Conversely, the loading curve is drastically shifted to lower stretching ratios. This can be explained by a persistence of the chains alignment due to the memory of the crystallites orientation while the sample is not totally relaxed. When compared to this curve, the loading curve of the dynamic cycle at 2Hz is now significantly delayed, evidencing the strain rate effect.



**Figure 5.** (a) CI versus  $\lambda$  during test A (triangle symbols) and test B (diamond symbols) performed at 2 Hz. The cyclic test performed at slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and room temperature (“reference curve”) is added (cross symbols). (b) CI versus  $\lambda$  during test B (diamond symbols) performed at 2 Hz. The cyclic test performed at slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), at room temperature and above  $\lambda_m$  is added (cross symbols).

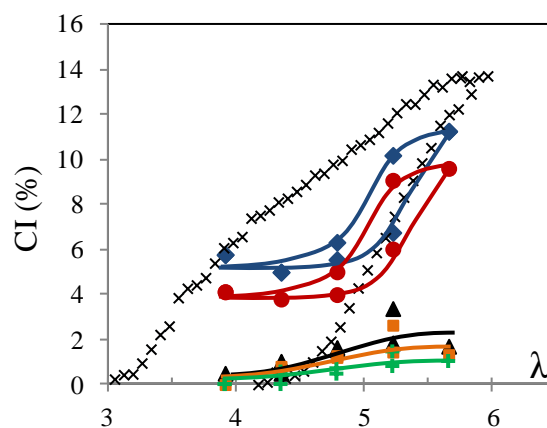
During the unloading step of test B (**figure 5a**), melting is accelerated compared to the reference-melting curve (i.e. the CI decrease occurs at a higher stretching ratio). This is probably due to the fact that the amorphous chains do not have time to reorganize and stabilize the crystalline phase. It is to note that this acceleration of melting does not concern the CI value measured at  $\lambda_{min}$ , which is found similar to the one measured at same  $\lambda$  during reference-melting curve. This was also observed on our synthetic<sup>32</sup> and filled NR samples<sup>33</sup> stretched in dynamic conditions. This result is consistent with the scenario proposed above: a dynamic cycle involves populations, which crystallize during stretching and completely melt during unloading. If this cycle is performed above  $\lambda_m$ , the measured CI at  $\lambda_{min}$  thus results for the summation of other populations, whose melting only occurs between  $\lambda_m$  and  $\lambda_{min}$ .

This result is however somewhat different of that found by Albouy et al.<sup>16</sup>, which report a slight increase of CI at  $\lambda_{min}$  (less than 1%) during dynamic cycle compared to the value measured during the melting at slow strain rate. Their explanation is that the melting is an endothermic phenomenon, which necessarily requires heat input to occur. The discrepancy with our results probably comes from the fact that they chose to control self-heating generated during the dynamic cycles. Its effect on our cyclic test results is discussed in the following section.

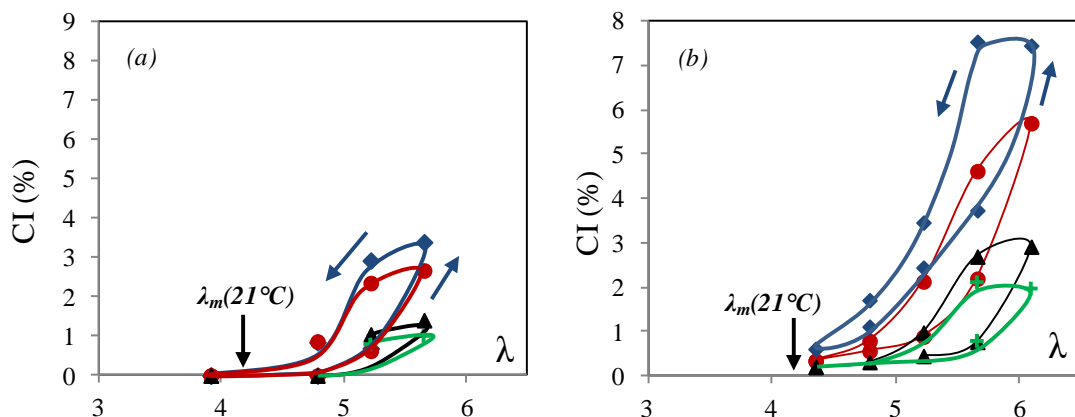
The frequency of the dynamic cycle is now increased up to frequencies of several decades in order to reach the conditions of sollicitation of rubber in pneumatic tire (**figure 6**). From 2 Hz to 5 Hz, the hysteretic shape is unchanged, and for a given stretching ratio, CI is shifted to lower value. At 10 Hz, CI suddenly falls and is equal to zero at  $\lambda_{min}$ . From 10 Hz to 40 Hz, CI continues to decrease. For these frequencies, the hysteretic shape is no more visible because of the very low CI values measured. The CI cycles are very similar to what observed during the test performed with  $\lambda_{min} < \lambda_m$ . This suggests that even if pre-stretching is a priori high enough to perform cycles always above the melting stretching ratio at room temperature,  $\lambda_m$  may be reached during unloading. The decrease of CI by increasing the frequency should be partly due to crystallization delay. However, it difficultly explains the decrease of CI at  $\lambda_{min}$ . Indeed, it is recalled that, within the frame of the above scenario, CI at  $\lambda_{min}$  is the

result of crystallite populations that are not involved in the dynamic cycles, i.e. they are stables while the temperature of the test is maintained constant. Thus, the only way to explain the CI decrease at  $\lambda_{\min}$  is that the temperature of the test increases with frequency.

The dynamic tests performed at 50°C (tests C and D), corresponding to  $\lambda_{\min} < \lambda_m$  and  $\lambda_{\min} > \lambda_m$  respectively, are presented in **figure 7**. As expected, all crystallites melt during the unloading step in the case of test C (CI<sub>m</sub> = 0) but not for test D (for which a residual CI is measured at  $\lambda_{\min}$ ). As for the tests performed at room temperature, an increase of the frequency leads to a progressive decrease of CI, whatever the stretching ratio.



**Figure 6.** CI versus  $\lambda$  during test B performed at 2 Hz (diamond symbols), 5 Hz (circle symbols), 10 Hz (triangle symbols), 20 Hz (square symbols) and 40 Hz (plus symbols). Lines are guides for the eyes.



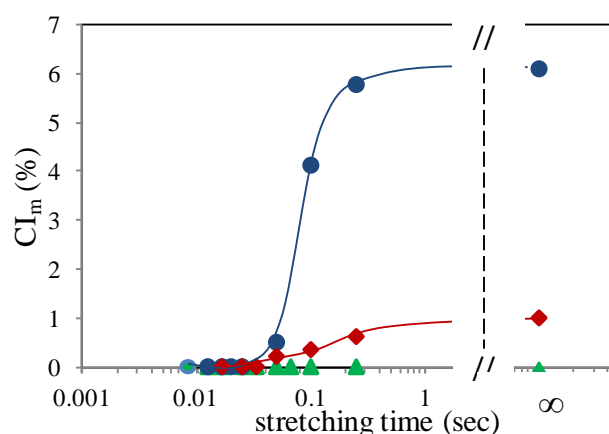
**Figure 7.** CI versus  $\lambda$  during dynamic tests C (a) and D (b) performed at 2 Hz (diamond symbols), 5 Hz (circle symbols), 10 Hz (triangle symbols), and 40 Hz (plus symbols). Lines are guides for the eyes. Arrows indicate the direction of the cycles.

## 4. Discussion

Several interesting features have been observed from the results of SIC in dynamic conditions presented in the previous part: (i) a decrease of CI with frequency, which can be attributed to the nucleation delay due to high strain rates and temperature rise, (ii) an accelerated melting probably because the amorphous chains do not have time to reorganize and stabilize the crystalline phase and (iii) the concomitant effect of memory of chains orientation and strain rate when cycle is performed above  $\lambda_m$ . It is also recall that the “L-CI” and “the orientation of crystallites versus  $\lambda$ ” curves for dynamic tests are very similar to that measured in quasi-static conditions. This allows using the scenario proposed in previous work <sup>28</sup> as a reference. In the following, we propose to quantify some of the phenomena previously observed.

### 4.1. Effect of self-heating on the cyclic test results

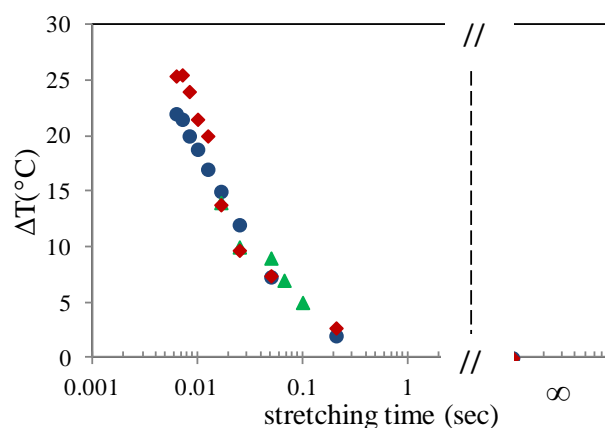
The first point to be addressed is related to the evolution of  $CI_m$  with stretching time. For sake of comparison, results presented in the previous sections can be summarised by plotting  $CI_m$  as a function of the stretching time for the tests B, C and D (**figure 8**).  $CI$  measured at same stretching ratio from the melting curve of the cyclic test performed at slow strain rate and at room temperature and 50°C are added. These values are assumed to be characteristic of the equilibrium state (infinite time of stretching). Obviously,  $CI_m$  is equal to zero for a cycle performed with  $\lambda_{min} \leq \lambda_m$  (Test C). For test B and D,  $CI$  progressively decreases when stretching time decreases (frequency increases) and disappears between 50msec (10Hz) and 25msec (20Hz).



**Figure 8.**  $CI$  at  $\lambda_{min}$  versus stretching time for test B (circle symbols), test C (triangle symbols) and test D (diamond symbols).  $CI$  values measured on the melting curve of the slow strain rate cycle at room temperature are added. Lines are guides for the eyes.

We aim to quantify the role of self-heating on the disappearance of crystallinity at the minimum stretching ratio reached during the cycle. Self-heating is estimated as the temperature rise of the sample surface  $\Delta T = T_i - 21^\circ\text{C}$  with  $T_i$  the initial temperature of the sample, i.e. the one measured before the dynamic stretching.

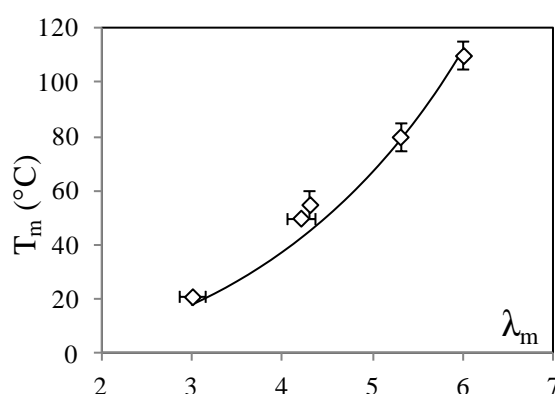
**Figure 9** presents the evolution of the self-heating measured for the tests B, C and D as a function of the stretching time (half-time of the cycle). Due to the exothermic and endothermic character of crystallization and melting processes respectively, thermal dissipation at the end of a cycle is probably close to zero during the dynamic tests<sup>9, 10</sup>. The measured self-heating is likely due to viscoelastic effects involved at such high strain rates. Self-heating rapidly increases with frequency, i.e. with a decrease of the stretching time of the cycle, as shown in **figure 9**. As already observed in a previous paper<sup>17</sup>, self-heating is also strongly increased with pre-stretching. Here, loading conditions are close enough to expect very similar self-heating. Besides, given the weak differences of the temperature tested (21°C and 50°C), self-heating is also found independent on the initial temperature of the test  $T_i$ . At 25msec, self-heating  $\Delta T$  is found equal to 12°C and 10°C for tests B and D respectively: the corresponding surface temperatures are thus equal to 33°C (21°C+12°C) and 60°C (50°C+10°C) respectively.



**Figure 9.** Self-heating versus stretching time during the dynamic cycles: test B (circle symbols), test C (triangle symbols) and test D (diamond symbols).

If we assume now the equivalence between heat brought by self-heating and heat brought by an external source, the effect of self-heating on the melting stretching ratio can be estimated from the fitting curve in **figure 10**. This figure, deduced from a thermodynamic model detailed in a previous work<sup>34</sup>, presents the evolution of the melting temperature as a function of the stretching ratio. Data are extracted from different in situ WAXS experiments: loading and unloading tests at 21°C and 50°C at  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , and heating tests in the deformed state ( $\lambda = 4.3$ ,  $\lambda = 5.3$  and  $\lambda = 6$ ) after stretching at 21°C and  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . For all these tests, the strain rate and heating rate (during unloading at 21°C or heating in the deformed state respectively) are low enough to avoid any melting delay. As a result, these data are assumed to correctly characterize the equilibrium state between the amorphous and crystalline phases.



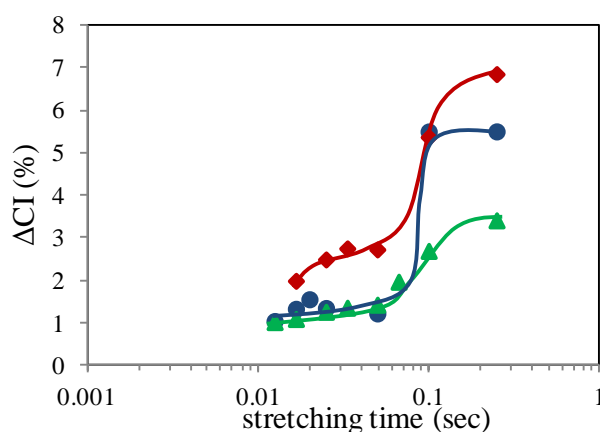


**Figure 10.**  $T_m$  deduced from in situ WAXS experiments (diamond symbols).  $T_m$  curve deduced from a model proposed in reference 34 is added in solid line.

Thus, considering the corresponding surface temperature of test B and D corrected from self-heating (33°C and 60°C respectively),  $\lambda_m$  is found equal to 3.8 and 4.7. Given the uncertainties of the  $\lambda_m$  values and given the fact that the self-heating is likely underestimated by surface measurements, they are found close enough to  $\lambda_{min} = 3.9$  and 4.4 respectively. This accurately justifies that CI disappearance at  $\lambda_{min}$  is due to self-heating.

## 4.2. Temperature and strain rate influence on $\Delta CI$

CI variation involved in dynamic cycles (i.e. between  $\lambda_{min}$  and  $\lambda_{max}$ , namely  $\Delta CI$ ) is plotted as a function of the stretching time in **figure 11**. For the three tests B, C and D,  $\Delta CI$  strongly decreases from 250msec (2Hz) down to 50msec (10Hz). For test C, which is the only test always performed with  $\lambda_m > \lambda_{min}$ , this  $\Delta CI$  decrease must be related to the cumulative effects of self-heating and strain rate on SIC. For tests initially performed with  $\lambda_m < \lambda_{min}$  (B and D), the CI decrease is also partly due to a loss of the memory of the chains alignment, because  $\lambda_m$  progressively tends to  $\lambda_{min}$ . This memory effect is suppressed when  $\lambda_m$  equals  $\lambda_{min}$ , i.e. at 20-50msec (10-20 Hz). This means that, the crystallite populations concerned are the first ones, which usually appear during the loading from an amorphous state (reference-crystallization curve).



**Figure 11.** CI variations between  $\lambda_{\min}$  and  $\lambda_{\max}$  versus stretching time for the test B (circle symbols), test C (triangle symbols) and test D (diamond symbols).

We focus now on the shortest stretching times (i.e. for which tests are all performed with  $\lambda_{\min}$  below  $\lambda_m$ , in other word, memory effect is suppressed). For these times, the present results can be compared to the  $\lambda_c$  values extracted from monotonic loadings, as they characterize the incipient crystallite populations involved in SIC. For times below 25msec, CI only slightly decreases. An interesting point here is that the CI value of test B and C converge for the highest strain rates. This suggests that the temperature does not seem to significantly affect the kinetics of appearance of the first crystallites. This interpretation can be supported by the results presented in **figure 12**. In this figure, the values of stretching ratios at SIC onsets for three relatively slow strain rates and three temperatures (-25°C, 21°C and 50°C) are deduced from mechanical experiments (refer to section 2.2).

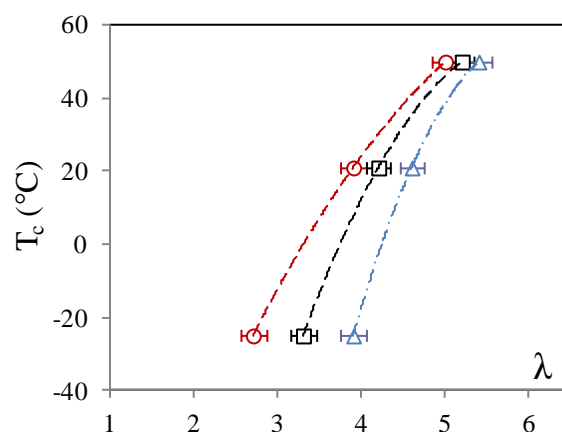
The difference between the stretching ratios at SIC onset at two different strain rates decreases when temperature increases (**figure 12**). For a given strain rate, and when the temperature increases, molecules must be more stretched in order to allow a sufficiently rapid nucleation within the time of the experiment. In other words, the strain energy (proportional to  $\lambda^2 + 2/\lambda - 3$ ) must be higher, in order to compensate the lower enthalpic energy (proportional to  $-T$ ). Besides, as seen above, at a given temperature, stretching ratio at SIC onset also increases when the strain rate increases.

Thus, at high temperature, the strain energy associated to the nucleation is already strongly increased, and a supplementary increase due to a higher strain rate should be negligible. This should hinder the effects of strain rates on SIC onset at high temperature, and also explain the convergence of CI values for tests B and C.

Now, when pre-stretching is increased and the initial temperature is equal to 50°C (compare tests C and D), the CI at  $\lambda_{\max}$  measured for shortest stretching times is logically increased due to an acceleration of nucleation kinetics with stretching ratio.

It must be noted that the effect of chains diffusion on SIC kinetics is never discussed in this paper. This is comprehensible for slow strain rate cycles, but more questionable for the dynamic tests. However, the fact that self-heating continuously increases when strain rate increases (alpha relaxation time is increased of a decade

when strain rate increases of 3°C) suggests that SIC kinetics is probably not controlled by chains diffusion, which can thus be assumed instantaneous in these experimental conditions.



**Figure 12.**  $T_c$  deduced from mechanical experiments performed at  $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (circle symbols),  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (square symbols) and  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  (triangle symbols). Lines are guides for the eyes.

## 5. Conclusion

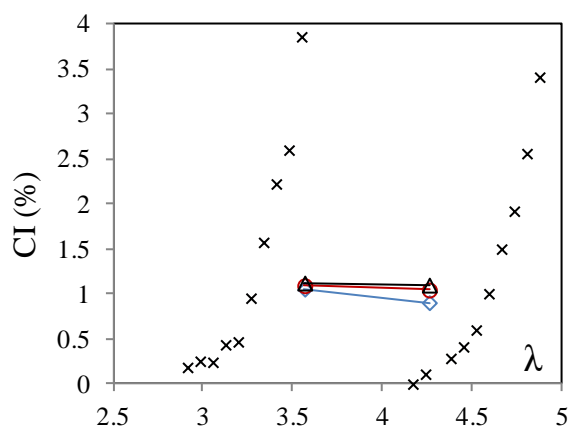
A dynamic tensile test machine recently developed is used in order to study strain-induced crystallization (SIC) of natural rubber (NR) during dynamic cycles at high strain rates (from  $7.2 \text{ s}^{-1}$  to  $2.9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ). For cycles performed at low stretching ratios ( $\lambda_{\min} < \lambda_m$ ), SIC is poorly developed. For cycles performed above the melting stretching ratio ( $\lambda_{\min} > \lambda_m$ ), crystallization is eased by a memory of the chains alignment. During unloading, the melting is accelerated because the amorphous chains have not enough time to relax and promote the thermal stability of the crystallites. By increasing the frequency of the test, the memory effect can be suppressed when self-heating becomes high enough to sufficiently increase  $\lambda_m$  above  $\lambda_{\min}$ . A comparative study of cycles performed at room temperature and  $50^\circ\text{C}$  also show that the effect of temperature on SIC kinetics is negligible during such high strain rate cycles, compared to that usually observed in literature for cycles performed at relatively slow strain rates ( $\sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ ).

Further experimental works is performed on synthetic rubber and carbon black filled rubbers. These experimental data will be of major importance for the development of a physical model of strain induced crystallization based on the phase field method which is currently developed in our laboratory<sup>35</sup>. This physical approach is mandatory in order to accurately understand the different phenomena such as nucleation, thermal diffusion (self-heating), and memory effect in SIC kinetics.

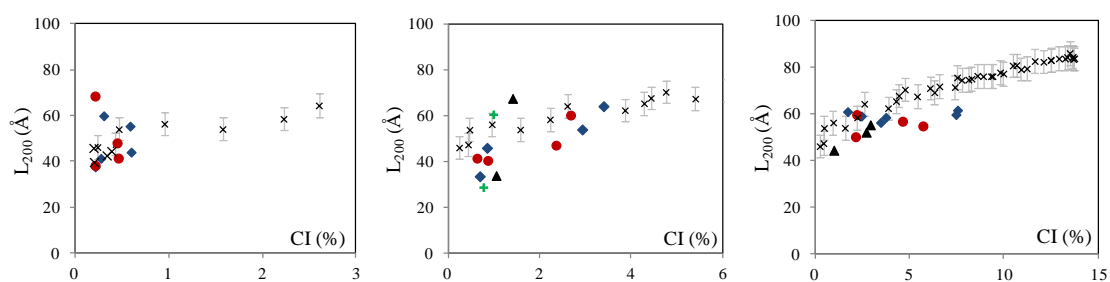
## 6. Acknowledgements

The authors are indebted to the synchrotron SOLEIL and the local contact Dominique Thiaudière but also the synchrotron ESRF and the local contact Cyrille Rochas for providing the necessary beamline time and technical assistance in the experiments on the DiffABS line and D2AM line respectively.

## 7. Appendix



**Figure 13.** CI versus  $\lambda$  during a test performed with  $\lambda_a = 4$  and  $\Delta\lambda = 0.6$  and for the following frequencies: 2 Hz (diamond symbols), 5 Hz (circle symbols), 10 Hz (cross symbols).



**Figure 14.** Crystallites size  $L_{200}$  versus CI for dynamic tests. The symbols used are the same as the ones used in the paper. Data from test at 21°C and slow strain rate are added (cross symbols). For sake of clarity the error bar is given only for test at slow strain rate but same ones were estimated for dynamic tests.

## 8. References

1. P. Rublon, B. Huneau, N. Saintier, S. Beurrot, A. Leygue, E. Verron, C. Mocuta, D. Thiaudiere and D. Berghezan, *J. Synchron. Radiat.* **20**, 105-109 (2013).
2. J. B. Le Cam and E. Toussaint, *Macromolecules* **43** (10), 4708-4714 (2010).
3. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **35** (27), 10054-10061 (2002).
4. S. Beurrot-Borgarino, B. Huneau, E. Verron and P. Rublon, *Int. J. Fatigue* **47**, 1-7 (2013).
5. N. Saintier, G. Cailletaud and R. Piques, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **528** (3), 1078-1086 (2011).
6. J. D. Long, W. E. Singer and W. P. Davey, *Industrial and Engineering Chemistry* **26**, 543-547 (1934).
7. M. F. Acken, W. E. Singer and W. P. Davey, *Industrial and Engineering Chemistry* **24**, 54-57 (1932).
8. J. R. Katz, *Naturwissenschaften* **13**, 410-416 (1925).
9. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, *Polymer* **54** (11), 2727-2736 (2013).
10. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, *Polymer* **54** (11), 2717-2726 (2013).
11. J. C. Mitchell and D. J. Meier, *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* **6** (10PA), 1689-1703 (1968).
12. Y. Miyamoto, H. Yamao and K. Sekimoto, *Macromolecules* **36** (17), 6462-6471 (2003).
13. M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda and N. Ohta, *Polymer* **53** (3), 864-872 (2012).
14. K. Bruning, K. Schneider, S. V. Roth and G. Heinrich, *Macromolecules* **45** (19), 7914-7919 (2012).
15. H. Kawai, *Rheol. Acta* **14** (1), 27-47 (1975).
16. P. A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau and P. Sotta, *Polymer* **53** (15), 3313-3324 (2012).
17. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, J. Ferreira, E. Munch and C. Rochas, *Polymer* **53** (13), 2540-2543 (2012).
18. J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein and P. A. Albouy, *Eur. Phys. J. E* **21** (3), 243-261 (2006).
19. S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, M. Tosaka, S. Poompradub, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Macromolecules* **38** (16), 7064-7073 (2005).
20. Rauline R. US. Patent, 5, 227, 425, (Michelin) (1993).
21. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11** (11), 521-526 (1943).
22. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
23. P. A. Albouy, J. Marchal and J. Rault, *Eur. Phys. J. E* **17** (3), 247-259 (2005).
24. J. Marchal, Thesis, Université Paris Sud-Paris XI, France 2006.
25. S. Toki and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **36** (16), 5915-5917 (2003).
26. G. R. Mitchell, *Polymer* **25** (11), 1562-1572 (1984).
27. S. Trabelsi, Thesis, Paris 11, Orsay, France, 2002.
28. N. Candau, R. Laghmach, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier, T. Biben and E. Munch, *Macromolecules* (2014). Article in press, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ma5006843>
29. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (20), 7624-7639 (2003).
30. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, R. Laghmach, T. Biben and E. Munch. Submitted to *European Polymer Journal* (Chapitre 5 du présent manuscrit).

31. B. J. Zhao, N. Tian, Y. P. Liu, T. Z. Yan, W. Q. Zhou, L. B. Li, Y. G. Zhou, G. S. Weng and G. S. Huang, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **50** (23), 1630-1637 (2012).
32. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier and E. Munch. Submitted to *Macromolecules* (Chapitre 11 du présent manuscrit).
33. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier and E. Munch. Submitted to *Polymer Science and Composites* (Chapitre 10 du présent manuscrit).
34. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, R. Laghmach, T. Biben and E. Munch. Submitted to *Polymer* (Chapitre 4 du présent manuscrit).
35. R. Laghmach, T. Biben, L. Chazeau and J. Chenal, *Constitutive Models for Rubber VIII*, 473 (2013).



Quatrième partie

*Influence des paramètres  
matériaux*





---

# 9.

## *Viscoelastic effects on strain induced crystallization of natural rubber at high strain rates*

---

Ce chapitre porte sur l'étude de la cristallisation sous tension de caoutchoucs vulcanisés avec trois taux de soufre (0.8, 1.2 et 1.6 pce), et donc à trois densités de réticulation différentes. Nous nous intéressons en premier lieu au processus de fusion (état d'équilibre). Lors d'un cycle à température ambiante et vitesse relativement lente ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), on observe que la déformation de fusion  $\lambda_m$  est d'autant plus petite que les cristaux associés sont grands. De plus, lors d'un chauffage à l'état déformé ( $\lambda = 6$ ), la température de fusion  $T_m$  est plus élevée pour le matériau de densité de réticulation la plus faible. Cette observation est à nouveau cohérente avec les effets de taille des cristallites générées sous déformation.

En nous appuyant sur ces essais, l'approche thermodynamique du chapitre 3 nous permet d'estimer la densité locale de chaînes ( $\nu_1$ ) impliquées dans la fusion des derniers cristaux (i.e. les plus stables). Sa valeur estimée est la même pour nos trois matériaux. Il est donc proposé, selon cette approche, que la vulcanisation ne conduit pas à la formation de domaines cristallisables de densité de réticulation plus grande que la densité  $\nu_1$  mais seulement à une multiplication de domaines de densité égale à  $\nu_1$ .

La cinétique de cristallisation est ensuite étudiée lors de tractions à différentes vitesses. Nous nous focalisons tout d'abord sur l'évolution de la déformation de début de cristallisation  $\lambda_c$ . Cette dernière est estimée via une étude mécanique (entre  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) puis thermique (de  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Il apparaît que  $\lambda_c$  est plus faible dans le cas du matériau le moins réticulé, suggérant une meilleure capacité de ce matériau à cristalliser sous tension. Ce résultat peut être expliqué par la capacité de ce matériau à former des germes de grande taille qui apparaissent lorsque la nucléation survient à des déformations basses.

Pour de plus grandes vitesses (de  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  à  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) les déformations de début de cristallisation convergent pour nos trois matériaux. Ce résultat est connu de la littérature. Lorsque la vitesse d'essai augmente encore (de  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  à  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ ), les valeurs de  $\lambda_c$  diffèrent. A nouveau, la cristallisation est favorisée pour le matériau de densité de réticulation plus faible. Etant donné le caractère visqueux de

ce matériau mis en évidence par les courbes de contrainte-déformation, cette amélioration de la capacité à cristalliser sous tension peut être expliquée par le blocage à grande vitesse des enchevêtrements dans les domaines peu denses du matériau, ce qui génère alors des points d'ancrage supplémentaires pour la formation de germes.

Afin de confirmer ces dernières analyses, des mesures directes de la cristallinité (CI) sont réalisées en utilisant la machine dynamique. Les matériaux sont déformés (de 2 Hz à 80 Hz), entre  $\lambda = 3$  et  $\lambda = 4.8$ . Ces essais menés à 2 Hz et 5 Hz (respectivement  $7.2 \text{ s}^{-1}$  et  $18 \text{ s}^{-1}$ ) montrent effectivement que la cristallinité développée lors de cycles dynamiques pour le matériau le moins réticulé est supérieure à celle mesurée lors d'essais à vitesse relativement lente ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Ce résultat suggère bien l'implication potentielle des enchevêtrements dans la capacité du NR à cristalliser à hautes vitesses de déformation, lorsque la densité de réticulation est suffisamment faible.

# Chapitre 9. Viscoelastic effects on strain induced crystallization of natural rubber at high strain rates

Nicolas Candau <sup>a,b</sup>, Laurent Chazeau <sup>a,b</sup>, Jean-Marc Chenal <sup>a,b</sup>, Catherine Gauthier <sup>c</sup>, Etienne Munch <sup>c</sup>

To be submitted

<sup>a</sup>Université de Lyon, CNRS

<sup>b</sup>MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, France

<sup>c</sup>Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de technologies, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9, France

## Table of Contents

Abstract.....	220
1. Introduction.....	220
2. Materials and experiments .....	221
2.1. Preliminary characterization of the amorphous and crystalline phases .....	221
2.2. Mechanical characterization during monotonic tests .....	223
2.3. Infrared thermography coupled with mechanical tests .....	224
2.4. In situ WAXS experiments .....	224
3. Results and discussion.....	225
3.1. Network heterogeneities and crystallization in vulcanized NR .....	225
3.2. Thermal stability of strain induced crystallites .....	227
3.2.1. <i>In situ experiments</i> .....	227
3.2.2. <i>Thermodynamic description</i> .....	229
3.3. SIC kinetics of vulcanized natural rubbers .....	231
4. Conclusion.....	237
5. Appendix.....	238
6. Résultats complémentaires: matériau sous-réticulé NR <sub>0,4</sub> .....	239
7. References .....	241

## Abstract

Strain-Induced Crystallization (SIC) of Natural Rubbers (NR) with different network chain densities ( $\nu$ ) is studied. The equilibrium state (melting) is first analyzed. The melting stretching ratio  $\lambda_m$  at room temperature (RT) is found lower in the weakly vulcanized rubber. Besides, the melting temperature  $T_m$  in the deformed state ( $\lambda = 6$ ) is found higher. This is well correlated to larger crystallites measured by in situ WAXS. Assuming the heterogeneities of the density of the chains involved in SIC, a thermodynamic approach, taking into account both crystallites size and stretching ratio, is used to estimate the density of the first elastically active chains involved in SIC. This density ( $\nu_1$ ) is found similar for all the rubbers studied. The effect of strain rate on SIC is then analyzed through mechanical and thermal analysis (from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ ). SIC onset  $\lambda_c$  is found lower for the weakly vulcanized rubber for the highest strain rates tested. To confirm this trend, in situ WAXS dynamic tests are performed on this material (from  $7.2 \text{ s}^{-1}$  to  $2.9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ). These experiments clearly show that CI developed during dynamic cycles is higher than the one measured during cyclic test at slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). This enhancement of SIC in weakly vulcanized rubber at high strain rates might be related to dynamics of its free entanglements, these ones acting as supplementary crosslinks at high strain rates.

## 1. Introduction

Sulphur vulcanized Natural Rubbers (NR) easily crystallize under strain at room temperature (RT) and slow strain rate (from  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  to  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Such ability is associated to NR excellent mechanical properties<sup>1-5</sup>. Vulcanized rubber network is known to be heterogeneous. This is likely due to complex reaction of several intermediate components used during the curing step, leading, for instance, to the formation of ZnO/ZnS clusters<sup>6,7</sup>.

The role of the network heterogeneities in vulcanized NR on SIC was evidenced by in situ WAXS experiments showing that small portion of the chains strongly orient during the stretching and then crystallize whereas the others stay in the random coiled state<sup>8</sup>. The melting temperature  $T_m$  of these strain induced crystallites increases when the macroscopic stretching ratio increases. This was proved by experimental works<sup>9-12</sup> but also predicted by the classical theories of Flory<sup>13</sup>, Krigbaum<sup>14</sup> and Yamamoto and White<sup>15</sup>. From the same theories, the melting temperature should increase in highly vulcanized rubbers. This last point however is not consistent with experimental results<sup>10</sup>. Discrepancies are probably due to inappropriate hypotheses of these models, such as infinite crystallites size and homogeneous network.

During tensile tests at slow strain rates and room temperature, SIC onset ( $\lambda_c$ ) is around 4, regardless of the average network chain density<sup>10, 16, 17</sup>. This result suggests that the average network density is probably not the only parameter to be considered when SIC is studied. Furthermore, Chenal et al.<sup>16</sup> found that the slope  $dCI/d\lambda$  is optimum for a crosslink density value in the same range as the one of the physical entanglements density, which is around  $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ . According to Gonzalez et al.<sup>18</sup>, the tensile strength is also optimum for this same network chain

density. These results highlight the complex effect of chemical crosslinks, free and trapped entanglements on SIC.

The experimental approaches described above usually do not take into account the kinetic behaviour of SIC, as those tests are performed most of the time in quasi-static conditions. Only the recent works of Tosaka<sup>19, 20</sup> proposed a comparative study of SIC kinetics of natural rubbers with different crosslink densities. His experiment consists of a fast stretching step followed by a relaxation step at a fixed  $\lambda$  during which SIC delay is studied. The coexistence of fast (from one to several decades of milliseconds) and slow (from one to several seconds) SIC processes were shown for all samples. Moreover, the SIC kinetics is found faster for the sample with the highest network chain density. One can note that in the studies of Tosaka, the network chain densities range from  $1.48 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  to  $2.44 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ , i.e. are higher than the density of the physical entanglements. A different trend can be expected for under-vulcanized rubbers.

In this paper, we propose a comparative study of rubbers with very different network densities, elaborated in the range [ $0.99 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  to  $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ ]. This is an appropriate selection as it allows studying both under-vulcanized and over-vulcanized (comparing to the density of the physical entanglements).

First, the melting process, assumed to be the equilibrium state (i.e. corresponding to an infinite time of experiment) is analyzed. A thermodynamic approach taking into account network heterogeneities and finite crystallites size is proposed. Crystallization is then analysed through mechanical tests in a large range of strain rates (from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

The ability of these samples to crystallize during dynamic cycles performed over a large frequency range is finally tested in order to examine potential viscoelastic effects at high strain rates. This is done thanks to the use of a new homemade device enabling in situ WAXS experiments with strain rates close to the real use conditions of rubber in pneumatic tires (from  $7.2 \text{ s}^{-1}$  to  $2.9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ).

## 2. Materials and experiments

### 2.1. Preliminary characterization of the amorphous and crystalline phases

#### - Sulphur vulcanization

*The materials are crosslinked unfilled NR, obtained by sulphur vulcanization of gum according to the recipe given in **table 1**. The ratio Sulphur/CBS is kept constant for all the systems in order to ensure a same average length of the sulphur bridges in the processed materials.*

The density of the elastically effective sub-chains (so called hereafter network chain density  $\nu$ ) estimated from the swelling ratio in toluene and the Flory-Rehner equation<sup>21</sup> are given in **table 1**.

Sample sheets of 0.8 mm thickness were processed by hot pressing at 170 °C. The curing time ( $t_{98}$  at 170°C) is chosen from torque measurements previously performed with a Monsanto analyser.

Sample Code	NR <sub>0.8</sub>	NR <sub>1.2</sub>	NR <sub>1.6</sub>
Rubber	100	100	100
6PPD, phr	3	3	3
Stearic acid, phr	2	2	2
ZnO, phr	1.5	1.5	1.5
CBS <sup>a</sup> , phr	1.27	1.9	2.52
Sulfur, phr	0.8	1.2	1.6
$\nu^b$	0.99	1.42	1.76
CI <sup>c</sup>	35.2	30.6	13

<sup>a</sup> N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide.

<sup>b</sup> average network chain density determined by swelling (in mol.cm<sup>-3</sup>)

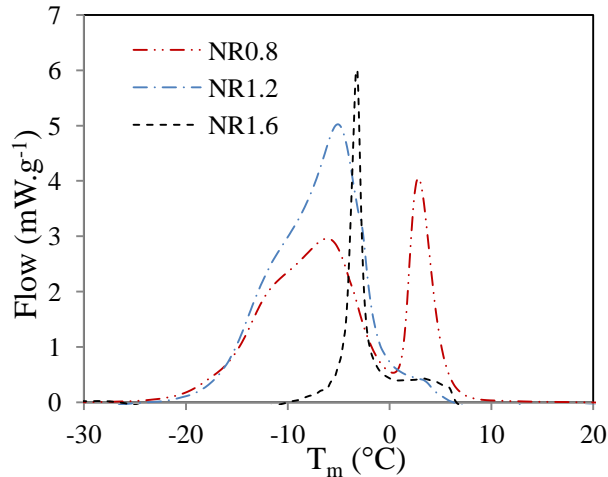
<sup>c</sup> crystallinity index of samples cooled at -25°C during three months (in %)

**Table 1.** Samples recipes and network chain density estimated from swelling measurements.

In order to avoid microstructure modification during the different mechanical tests, i.e. an uncontrolled Mullins effect, all the samples were stretched four times above the maximum stretching ratio expected during the tests.

#### - Thermal crystallization

Samples of 10mg were cooled in a freezer (at -25°C) during three months. This temperature corresponds to the optimum temperature of crystallization of NR in the undeformed state <sup>22-27</sup>. From same references, it is assumed that this cooling time is high enough to reach the maximal crystallinity. Samples are then transferred in a Perkin-Elmer Pyris Diamond calorimeter (DSC), using a cryo-transfer specimen holder. They are pre-cooled in the DSC cell at -40°C followed by an isothermal step at -50°C for 2 min. They are then heated at 10°C.min<sup>-1</sup> up to 30°C in order to melt all crystallites. Crystallinity index (crystal weight fraction) is deduced from the melting peak area measured from the heat scan divided by  $6.1 \times 10^7$  J.m<sup>-3</sup>, the value of the melting enthalpy of a perfect NR crystal <sup>28</sup>. Heating curves of the four sulphur-cured samples are presented in **figure 1**. The two rubbers with the lowest average network chain density exhibit multiple melting peaks, which is a classical feature of the cold crystallization in unvulcanized or weakly vulcanized natural rubber <sup>22, 25, 28</sup>. The lowest melting peak is generally attributed to less stable  $\beta$  lamellae and the highest to more stable  $\alpha$  lamellae <sup>25, 28</sup>. The proportion of  $\alpha$  lamellae decreases with the network chain density. Moreover, the highest melting temperature (associated to the largest size of the alpha lamellae) also decreases with the network chain density. CI is finally measured taking into account the contribution of both  $\alpha$  and  $\beta$  lamellae. CI is the highest for NR<sub>0.8</sub> and then rapidly decreases for higher values of  $\nu$  (CI value are given in **table 1**).



**Figure 1.** DSC melting curves for the sulphur-cured systems heated at 10°C.min<sup>-1</sup>.

- Thermoporosimetry

This experimental technique is based on the fact that, when crystallized, solvent molecules constrained to small volumes form only relatively small crystallites and which therefore exhibit lower melting temperatures than the infinite crystal. The resulting melting depression can be predicted by the Gibbs-Thomson equation:

$$\Delta T_m = \frac{A\sigma_{sl}T_{m,s,\infty}}{d\Delta H_m} \quad (1)$$

$\Delta T_m = T_m - T_{m,\infty}$  with  $T_{m,s,\infty}$  the melting temperature of free solvent (considered as infinite crystal).  $A$  is a geometrical parameter,  $\sigma_{sl}$  the solid-liquid interface energy,  $d$  the pore diameter and  $\Delta H_m$  the specific melting enthalpy of the solvent. Broad distributions of cavity sizes should give rise to broad distributions of crystallites sizes and consequently of crystallites melting points.

Thermoporosimetry is thus used to characterize the heterogeneities of the rubber network by measurement in a DSC of the melting temperature of an adsorbed solvent<sup>29</sup>. Samples are put into a solvent (cyclohexane) during 3 days in order to reach the swelling equilibrium. They are then carefully extracted and put into an aluminium crucible. A Perkin Elmer Pyris diamond DSC is used. First, the sample is cooled down to - 50°C at 10°C/min followed by an isothermal step at - 50°C during 2 min. Finally, the sample is heated at 10°C.min<sup>-1</sup> up to 30°C. An example of melting curve is given in appendix. When temperature increases, the first peaks that appear correspond to the melting of the cyclohexane entrapped in the network. The last peak (around 7°C) corresponds to the melting point of free cyclohexane (i.e. in excess). Melting peaks are deconvoluted by use of asymmetric Lorentzian functions. After removal of the peak of the free solvent, the signal is normalized by the swollen weight.

## 2.2. Mechanical characterization during monotonic tests

An EPLEXOR® 500 N (Gabo Qualimeter society, Ahlden, Germany) is used to carry out mechanical characterization at different temperatures. The tests consist of a monotonic stretching at various strain rates, from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . For the highest strain rates, ranging from  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ , mechanical characterization is carried out thanks to an MTS tensile test machine. For all the mechanical tests described in this study, a unique sample size is used, with a 6mm gauge length and 0.8 mm thickness. The tensile force is converted into nominal



stress  $\sigma = F/S_0$ . Stress is then plotted as a function of the nominal stretching ratio  $\lambda = \Delta l/l_0$ .  $\lambda$  is accurately measured by videoextensometry.

Whatever the strain rate, the curves exhibits a relaxation followed by a stress hardening. These trends are better visualized by plotting the tangent modulus  $E_t = d\sigma/d\lambda$  as a function of  $\lambda$ .  $\lambda_c$  is estimated as the stretching ratio at which  $E_t$  reaches a maximum before the relaxation, i.e. when its derivative is equal to zero. It has been widely shown in literature that the stretching ratio at the beginning of the mechanical relaxation gives a good estimate of the crystallization onset  $\lambda_c$  <sup>11, 30-33</sup>.

### 2.3. Infrared thermography coupled with mechanical tests

For the highest strain rates, coupled mechanical and thermal characterization is carried out thanks to a tensile test machine (MTS). Tests are carried out at  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  and  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , during which the temperature increase on the samples surface is measured thanks to an infrared pyrometer (Microepsilon, CTLF-CF3-C3) whose acquisition time is equal to 9 msec.

Crystallization is an exothermic phenomenon and consequently has a thermal signature. Mitchell was the first to study SIC from the temperature variations of the sample surface <sup>34</sup>. A similar approach is used in the present study. First, we must precise that the beginning of the mechanical relaxation and of the temperature increase are concomitant as shown in a previous work<sup>35</sup>. Then, it must be specified that viscoelasticity has only a weak thermal effect compared to strain-induced crystallization. This quasi-exclusive contribution of crystallization in the thermal signature was nicely demonstrated in recent works <sup>36, 37</sup>.

### 2.4. In situ WAXS experiments

#### Monotonic tests

WAXS experiments were performed at European synchrotron Radiation Facility (ESRF) on the D2AM line. The X-ray wave-length is 1.54 Å. The two-dimensional (2D) WAXS patterns are recorded by a CCD Camera (Princeton Instrument). Experiments were performed at slow strain rates. The tensile tests are performed at room temperature and slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

A temperature-controlled chamber enables to submit the samples to various thermo-mechanical histories. The following tests are performed: (i) stretching up to  $\lambda=6$  at RT and then heating in the deformed state, (ii) stretching up to  $\lambda = 6$  at high temperature (to avoid SIC) and cooled down to room temperature (to promote crystallization).

The time between two scattering patterns is around 20seconds (the exposure time is chosen equal to 10 seconds, to which a transfer time around 10seconds is added). An oven allows the regulation of the temperature from RT to 120°C. Each scattering pattern is azimuthally integrated. To extract the total intensity scattered by the phases (amorphous or crystalline), peaks are then integrated over the  $2\theta$  Bragg-angle domain. The crystallinity index CI is calculated from the following formula <sup>38</sup>:

$$CI = \frac{I_{a0} - I_{a\lambda}}{I_{a0}} \quad (2)$$

Where  $I_{a0}$  is the diffracted intensity of a totally amorphous material and  $I_{a\lambda}$  the diffracted intensity of the semi-crystalline material, i.e. the material in the stretched state. The average

crystallite sizes  $L_{hkl}$  in the direction normal to the (hkl) planes are estimated from the Scherrer equation:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda_w}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad (3)$$

where  $\lambda_w$  is the wavelength and  $\theta$  is the Bragg angle. In this study, each crystalline peak is fitted with a Lorentzian function in which the width at half-height is  $\beta_{1/2}$ . According to the parameters chosen for the fit of the experimental peak,  $K$  value is 0.64<sup>33</sup>.

An empirical relationship between the crystallites lateral sizes has been established:  $b_1 \sim a_1/3$  with  $L_{200} = a_1$  and  $L_{020} = b_1$ , for both materials. The value of  $b_1$  is deduced from the measurement of  $L_{120}$ . Given the crystal lattice,  $b_1$  ( $L_{020}$ ) is equal to  $0.94L_{120}$ . The volume of the crystallites is accurately defined by  $V = 1.06L_{120}L_{200}L_{002}$ . The average number of crystallites per volume, namely  $N$ , is then deduced from the ratio  $CI/V$ .

### Dynamic tests

A specifically dedicated apparatus was developed in order to perform WAXS measurements during high velocity tensile tests. This new device enables to obtain diffraction patterns and deduce crystalline features (crystallinity, crystallites size) of samples submitted to cyclic tensile tests with large amplitude and high frequencies (up to 80 Hz). Thanks to a stroboscopic acquisition, the diffraction pattern is not averaged over the whole cycle, but is acquired at a chosen stretching ratio. In addition, the temperature increase of the material, which can be significant at high frequencies and large amplitude, is also estimated during the test thanks to the measurement of the sample surface temperature with an Infra-Red pyrometer (CTLF-CF3-C3) of Microepsilon (Saint Germain en Laye, France).

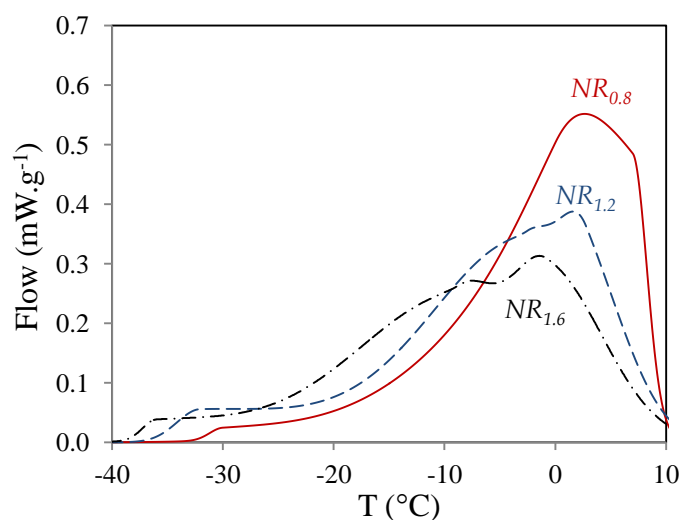
The stroboscopic acquisition of the WAXS pattern at the chosen stretching ratio is made so that the time of exposure is  $1/44^{\text{th}}$  of the duration time of a complete cycle. This means that the exposure time needed for an acquisition is 44 times longer than the one needed in quasi-static conditions. The device enables us to dynamically stretch the samples over a fixed amplitude  $\Delta\lambda$  ranging from 0 to several hundred per cent, around an average pre-elongation  $\lambda_a$  fixed at the beginning of the experiment. The testing procedure is the following: at first, the sample is stretched (in 1 s) at a fixed pre-elongation  $\lambda_a$ , during 5 minutes, dynamic deformation of amplitude  $\Delta\lambda$  is started at a given frequency, acquisition (at  $\lambda_{\min}$ ,  $\lambda_{\max}$  and six intermediate extensions (thanks to the stroboscope) is then performed after one minute, during 220 s.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Network heterogeneities and crystallization in vulcanized NR

**Figure 2** presents the distribution of the solvent melting temperature in thermoporosimetry experiments. The absolute pore size distribution cannot be quantified from equation 1 because several parameters are unknown such as  $A$  that depends on the assumed geometry of the pore (4 for a cylinder and 2 for a sphere) and  $\sigma_{sl}$ , which is not referenced in the literature. Qualitatively, we observe that the heating flow is shifted to the lowest melting temperatures when the average network chain density increases. This is expected by considering that the pore size is limited by the presence of nodes (indifferently chemical crosslinks or trapped entanglements).

Moreover, the same figure shows that an increase of the average network chain density is associated to (i) a broader distribution of chain length and (ii) creation of denser domains.



**Figure 2.** Heating curves from thermoporosimetry experiment for NR<sub>0.8</sub> (solid line), NR<sub>1.2</sub> (dotted line) and NR<sub>1.6</sub> (dash dotted line). Free solvent peak is extracted and peaks are deconvoluted with the methodology presented in ‘materials and experiment’ section.

Strong decrease of the quantity of large chains in highly vulcanized materials explains why thermal crystallization (**table 1**), which is generated from large chains portion, is limited. The effect of the distribution of the chain length on the ability to crystallize under strain is now discussed. NR samples are stretched at RT and slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) up to  $\lambda = 6$ , stretching ratio at which CI, crystallites dimension and average number per volume are measured (**table 2**). CI decreases when average density  $\nu$  increases which is due to a lower ability to form large crystallites. Indeed, even if creation of crosslinks by sulphur vulcanization generates dense network and thus eases the formation of SIC nuclei, in excessive quantity, they can limit the crystallites growth. In particular, a high amount of sulphur can generate very dense domains. These ones might be non-crystallisable because they are too dense to allow chain organization as crystallites.

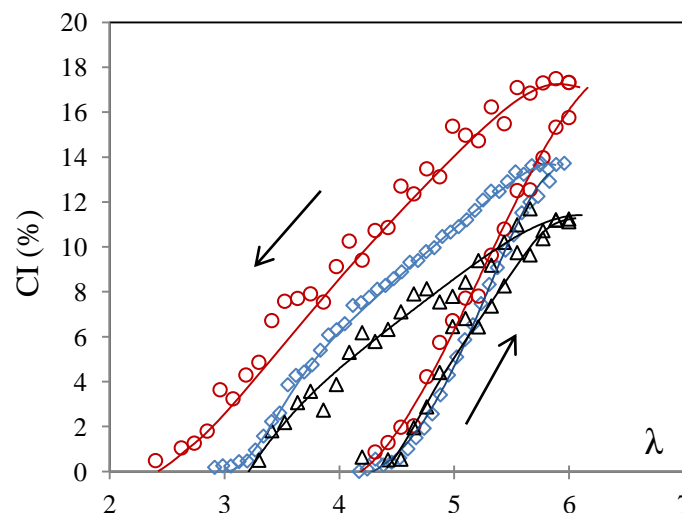
Sample code	L <sub>200</sub> (Å)	L <sub>120</sub> (Å)	L <sub>002</sub> (Å)	V (x10 <sup>6</sup> Å <sup>3</sup> )	CI (%)	N (x10 <sup>-6</sup> Å <sup>-3</sup> )
NR <sub>0.8</sub>	99	33	94	3.1	17.3	0.50
NR <sub>1.2</sub>	86	29	85	2.1	13.7	0.85
NR <sub>1.6</sub>	71	24	75	1.3	11.4	0.87

**Table 2.** Crystallites size in the directions (200), (002) and (120), volume of crystallites and CI measured at  $\lambda = 6$ .

## 3.2. Thermal stability of strain induced crystallites

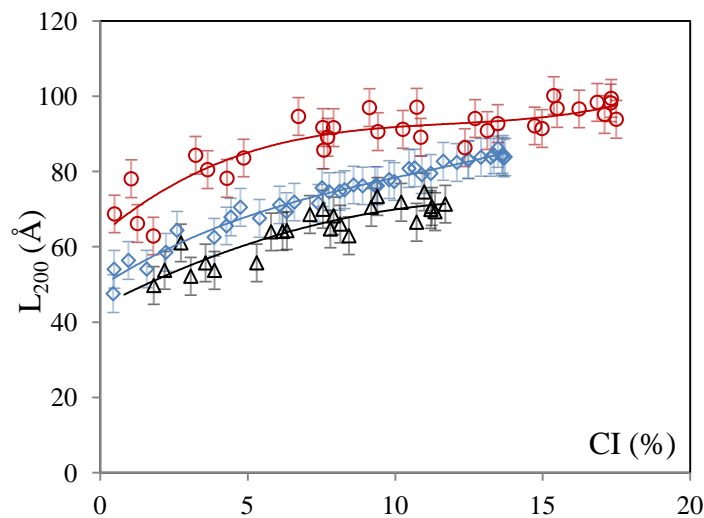
### 3.2.1. In situ experiments

Vulcanized rubbers are now tested during in situ WAXS experiments. First, the samples are stretched and unstretched at slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and RT from the undeformed state up to  $\lambda = 6$ . The CI variation during the cyclic deformation is presented in **figure 3**. CI increases then decreases during the loading and unloading steps respectively. The hysteretic shape of the curve is explained by the kinetics nature of the crystallization process. The energy barrier is indeed necessary to be jumped in order to allow nucleation. Crystallization will be extensively discussed in a following section. The melting stretching ratio  $\lambda_m$  increases from 2.5 to 3.3 when the average density  $\nu$  increases. This means that the stability of the last crystallites is higher in the weakly vulcanized sample which should be related to its capacity to form large crystallites.



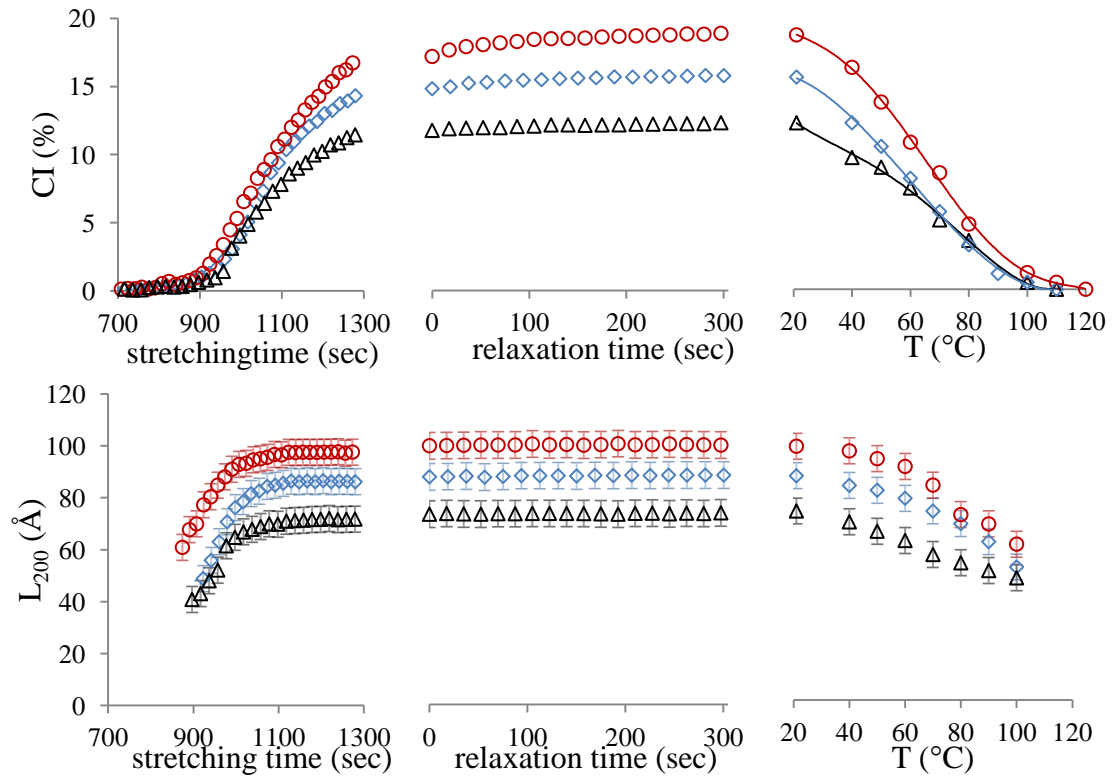
**Figure 3.** CI during cyclic tests at RT and slow strain rate ( $\dot{\nu} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) for NR<sub>0.8</sub> (ring symbols), NR<sub>1.2</sub> (diamond symbols) and NR<sub>1.6</sub> (triangle symbols).

$L_{200}$  is plotted as a function of CI in **figure 4**. During the cyclic test at RT, the size  $L_{120}$  is found around  $1/3L_{200}$ <sup>10, 16, 17</sup> and  $L_{002}$  is constant (see values of  $L_{002}$  in **table 2**). Only data measured during the unloading phase are reported, but similar trend is observed during the loading phase.  $L_{200}$  – and thus the average volume  $V$  – increases with CI and reaches the saturated size previously measured for the highest stretching ratio  $\lambda = 6$  (**table 2**). For a given CI, the crystallites size is always higher in the lowest vulcanized sample. Thus, lower melting stretching ratio  $\lambda_m$  seems well correlated to higher volume of crystallites.



**Figure 4.**  $L_{200}$  versus CI during the unloading phase of cyclic test at slow strain rate and RT for NR<sub>0.8</sub> (ring symbols), NR<sub>1.2</sub> (diamond symbols) and NR<sub>1.6</sub> (triangle symbols). Lines are guides for the eyes.

Melting is now studied at higher stretching ratio. Samples are stretched at RT and slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) up to  $\lambda = 6$ , then relaxed during five minutes in order to stabilize SIC process (only weak variation of the crystalline structure is observed during this phase whatever the sample) and finally heated from RT to the temperature of total melting of crystallites  $T_m$ . **Figure 5** presents CI and  $L_{200}$  as a function of the time for stretching and relaxation steps, and as a function of the temperature for the heating step. Melting under strain is associated to a decrease of  $L_{200}$  in a similar way than during unloading at RT (**figure 4**). In particular, the size of the last crystallites that melt during the heating at  $\lambda = 6$  or during unloading at RT are comparable. The melting temperature  $T_m$  is equal to  $110^\circ\text{C}$  for NR<sub>1.6</sub> and NR<sub>1.2</sub> and  $120^\circ\text{C}$  for NR<sub>0.8</sub>. Convergence of melting curves CI(T) at  $\lambda = 6$  is more obvious than the convergence of the melting curves CI( $\lambda$ ) at RT.



**Figure 5.** CI and size  $L_{200}$  during stretching, relaxation and melting in the deformed state  $\lambda=6$  for NRS<sub>0.8</sub>, (ring symbols), NRS<sub>1.2</sub> (diamond symbols) and NRS<sub>1.6</sub> (triangle symbols) samples.

### 3.2.2. Thermodynamic description

Classical theories of Flory<sup>13</sup>, Krigbaum<sup>14</sup> and Yamamoto and White<sup>15</sup> predict that the melting temperature should be increased when chains are oriented by a macroscopic stretching of the sample. Numerous experimental works<sup>9-12</sup>, as well as the present work, also show such a trend. Furthermore, according to the same theories, at a given stretching ratio, the melting temperature should be increased in highly vulcanized rubbers since the orientation of the macromolecules increases when their initial length between crosslinks is small. This is however not consistent with our experimental results which, like Trabelsi et al.<sup>10</sup>, find highest the melting temperature of their stretched samples for the less vulcanized rubbers. This discrepancy is likely due to strong assumptions of these models, which assume infinite size of crystallites and also consider an homogeneous network chain density.

To account for the non infinite size of the crystallites they measured, Trabelsi<sup>10</sup> used a Gibbs-Thomson's type equation with a  $T_{m,\infty}$  experimentally estimated for stretched sample. In a previous study<sup>39</sup>, we used a slightly different approach. A single thermodynamic description is proposed, which contains the contribution of the surface energy of the crystallites, the one of the strain energy and the classical contribution of the amorphous crystalline phase transition<sup>40</sup>.

The crystallites are assumed to grow spontaneously - compared to the time scale of the experiment - up to their maximum size (or saturation size) in all the directions orthogonal to the stretching direction ( $a_{\text{sat}} = a_1$  and  $b_{\text{sat}} = b_1 \sim a_1/3$ ). The saturation size  $c_{\text{sat}}$  along the stretching axis is a constant equal to  $c_1$ . Boundary conditions for melting are given when amorphous and crystalline phases are in an equilibrium state. Melting (crystallization) is the result of successive disappearance (appearance) of crystallites. Actually, this can be proved showing that the average

number of crystallites per volume, namely  $N$ , increases during crystallization and decreases during melting. Consequently, it can be assumed that the crystallites size measured at  $\lambda$  close to  $\lambda_m$  corresponds to the one of the most stable crystallites. These crystallites are also the first to nucleate during crystallization. Moreover, it is assumed an affine deformation of chains, as proposed by Krigbaum et al<sup>14</sup>. With these assumptions, we proposed in a previous paper<sup>39</sup> an estimate of the melting temperature  $T_m$  as a function of the melting stretching ratio  $\lambda_m$  and crystallites size:

$$T_m = \frac{T_{m,\infty} \left( 1 - \frac{1}{\Delta H_m} \left( \frac{8\sigma_l}{a_{sat}} + \frac{2\sigma_e}{c_{sat}} \right) \right)}{1 - \frac{\nu_1 R T_{m,\infty}}{2\Delta H_m} \left( \lambda_m^2 + \frac{2}{\lambda_m} - 3 \right)} \quad (4)$$

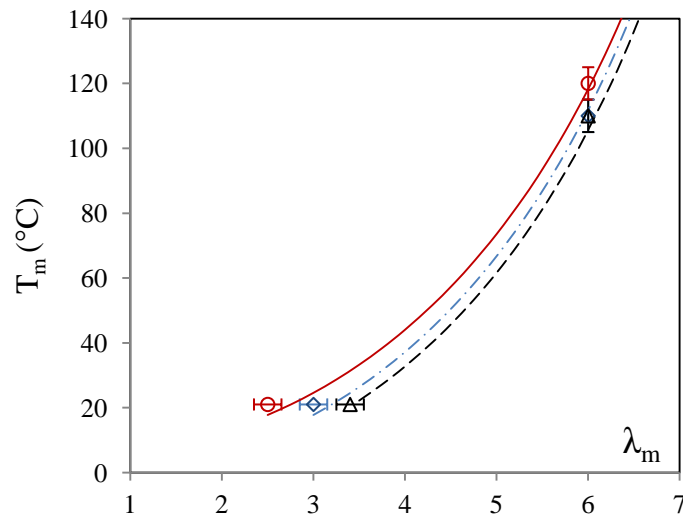
where the melting enthalpy  $\Delta H_m$  is equal to  $6,1 \times 10^7 \text{ J/m}^3$  whatever the network chain density considered<sup>28</sup>, the melting temperature of the infinite crystal in the undeformed state  $T_{m,\infty}$  is equal to  $35,5^{\circ}\text{C}$ <sup>24</sup>,  $R$  the constant of the perfect gazes ( $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ ), and  $\lambda_m$  the melting stretching ratio. Surface energies depend solely on  $\Delta H_m$  as proposed by Hoffman<sup>41</sup>. Their values were estimated in a previous work<sup>39</sup> ( $\sigma_e = 0,66 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$  and  $\sigma_l = 0,33 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$ ).  $c_{sat}$  ( $L_{002}$ ) is experimentally measured (**table 2**),  $a_{sat}$  ( $L_{200}$ ) corresponding to the incipient crystalline structure ( $CI \sim 0,5\%$ ) is found equal to  $44 \text{ \AA}$ ,  $50 \text{ \AA}$  and  $68 \text{ \AA}$  for  $NR_{1,6}$ ,  $NR_{1,2}$  and  $NR_{0,8}$  respectively (**figure 4**). Assuming heterogeneities of the network,  $\nu_1$  is not the average value of the network density but the network chain density of the chains involved in the melting of the most stable crystallites, i.e. the last to melt.

From the knowledge of the size of the most stable crystallites, equation 4 taken at  $T_m = RT$  gives an access to  $\nu_1$  whose value is found around  $4,1 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  for all samples. This suggests that, for the studied systems, addition of crosslinks by sulphur vulcanization does not ease the creation of denser crystallisable domains, but increases the number of domains containing chains with the density  $\nu_1$ . Within this assumption, denser domains ( $\nu > \nu_1$ ) potentially exist and their density might increase with vulcanization (heating flow is shifted to lower melting temperatures in thermoporosimetry experiments when vulcanization increases) but they are probably inefficient in terms of SIC, as they are too dense. On the contrary, the presence of these domains in the vicinity of the crystallites can stop their growth. Their quantity increases with vulcanization and affects more significantly the size of crystallites in highly vulcanized rubbers.

From the knowledge of all parameters in equation 4, the relation between  $T_m$  and  $\lambda_m$  can be estimated for temperatures above  $RT$  (**figure 6**). The values of  $\lambda_m$  and  $T_m$  extracted from the above experiments are also added (cyclic deformation at  $RT$  and melting at  $\lambda = 6$ ).

At  $RT$ , the differences of  $\lambda_m$  are explained by the effect of the crystallites size. This is interesting to note that the different fits, which are found in good agreement with experimental data, show a convergence of  $\lambda_m$  at high temperature.

From the present description, this is explained by the fact that the contribution of the strain energy ( $\propto \nu_1 \lambda^2$ ) of the chains involved in the most stable crystallites, which is similar between the different materials due to same local density  $\nu_1$ , becomes predominant as compared to surface energies (related to the crystallite size) when melting occurs at high stretching ratio.



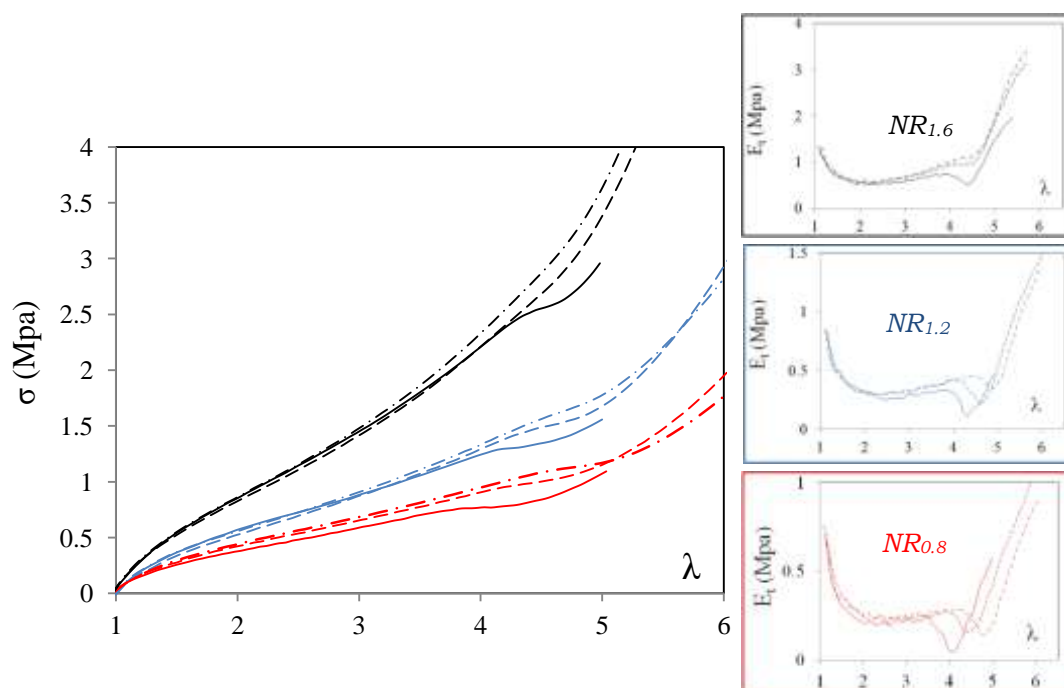
**Figure 6.** Melting temperature of NR<sub>0.8</sub> (diamond symbols), NR<sub>1.2</sub> (ring symbols) and NR<sub>1.6</sub> (triangle symbols) deduced from cyclic deformation (RT) and melting under strain ( $\lambda = 6$ ). Solid line, dashed dotted line and dotted line are fits from equation 4 for NR<sub>0.8</sub>, NR<sub>1.2</sub> and NR<sub>1.6</sub> respectively.

### 3.3. SIC kinetics of vulcanized natural rubbers

NR samples are stretched from the undeformed state up to  $\lambda = 6$  at RT and various strain rates. **Figure 7** presents the evolution of the stress-strain curves for strain rates varying from  $v_1 = 5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $v_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The tangent moduli  $E_t$  are given in insert as a function of the stretching ratio. At sufficiently low stretching ratio (between  $\lambda = 1$  and  $\lambda = 3.5$ ), chains have not crystallized yet and stress-strain curves are typical of an hyperelastic behaviour. At  $\lambda = 3.5$ , the stress is increased when strain rate increases from  $v_1$  to  $v_3$  but more significantly for the lowest vulcanized rubber. This is probably due to viscoelastic effects. Above  $\lambda = 3.5$ , the shortest chains (network chain density  $v_1$ ), are sufficiently oriented to crystallize at this stretching ratio. Stretching ratio at SIC onset, namely  $\lambda_c$ , is associated to stress relaxation, observed on stress-strain curves and tangent moduli curves and reported on **figure 7**.

For higher strain rates tested:  $5.6 \text{ s}^{-1}$  and  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ , the thermal response is used to characterize SIC onset in NR<sub>0.8</sub> and NR<sub>1.2</sub> samples (refer to **appendix A2**).





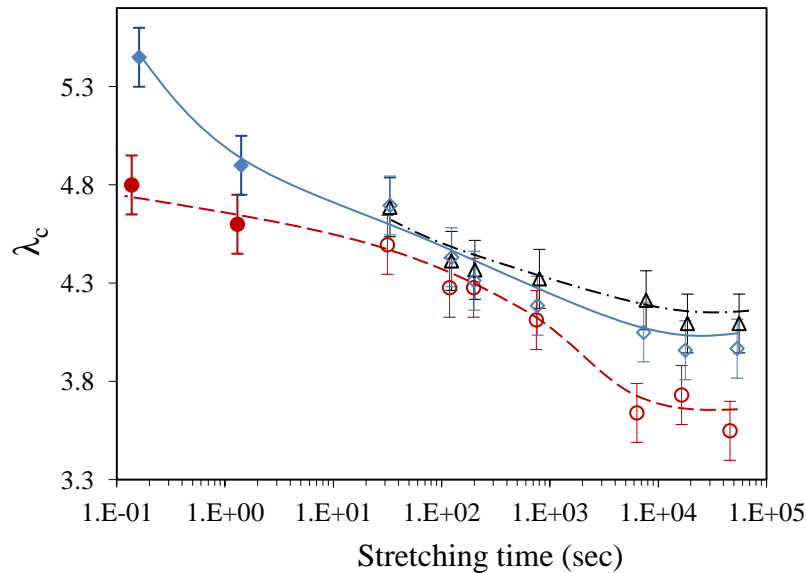
**Figure 7.** Stress-strain curves versus  $\lambda$  during tensile tests at  $v_1 = 5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (solid lines),  $v_2 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (dotted lines) and  $v_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  (dash dotted lines). In insert are plotted the tangent moduli  $E_t$  versus  $\lambda$ .

$\lambda_c$  measured through mechanical and thermal responses is presented as a function of the stretching time in **figure 8**. This time is defined as the time needed to reach  $\lambda_c$  calculated as the ratio of  $(\lambda_c - 1)$  by  $\dot{\lambda}$ . SIC onset is progressively delayed in all samples by increasing the strain rate. In a previous work<sup>35</sup> we estimated the critical stretching time (around  $10^3 / 10^4$  s) above which SIC can be considered as quasi-static, i.e. for which the effect of strain rate can be negligible. Below this time (namely in dynamic conditions) SIC is significantly delayed due to a delay of nucleation of the incipient crystallites. These conclusions are in agreement with other studies<sup>2, 11</sup>.

For intermediate strain rates (stretching time around  $10^2$  s /  $10^3$  s), SIC onsets  $\lambda_c$  for the different samples are very close. This is a classical experimental feature related to SIC in sulphur-vulcanized NR in this range of strain rates<sup>10, 16, 17, 42, 43</sup>. This can be explained by the fact that nucleation is controlled by the network chain density of the incipient crystallites ( $\nu_1$ ). Indeed, this one was found identical for the different materials.

When strain rates increases, i.e. for stretching times below 50 seconds, the curves diverge and the SIC onset for the weakly vulcanized rubber becomes lower than the one of the other sample. However, assuming that the density of the first chains involved in SIC is not modified with strain rate, SIC onset should be increased similarly for all samples. This might be due to strong viscoelastic effects in weakly vulcanized rubber. Probably, free entanglements act as supplementary crosslinks, and ease the creation of new nucleating sites when the strain rate increases.

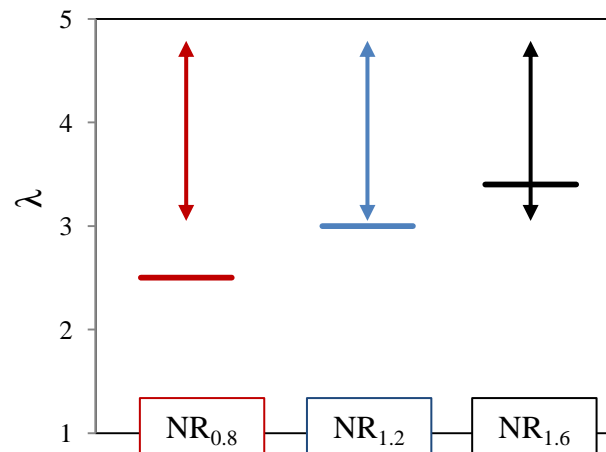
In quasi-static conditions,  $\lambda_c$  is found lower for the weakly vulcanized rubber NR<sub>0.8</sub>. This result is more difficult to interpret, probably because of a lack of knowledge related to the network chain microstructure between the different samples. The results should be better understood thanks to a complementary analysis\*.



**Figure 8.** Estimate of  $\lambda_c$  from mechanical (open symbols) and thermal (close symbols) tests as a function of the stretching time for NR<sub>0.8</sub> (ring symbols, dotted line), NR<sub>1.2</sub> (diamond symbols, solid line) and NR<sub>1.6</sub> (triangle symbols, dashed dotted line) samples. Corresponding strain rates extend from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ . Lines are guide for the eyes.

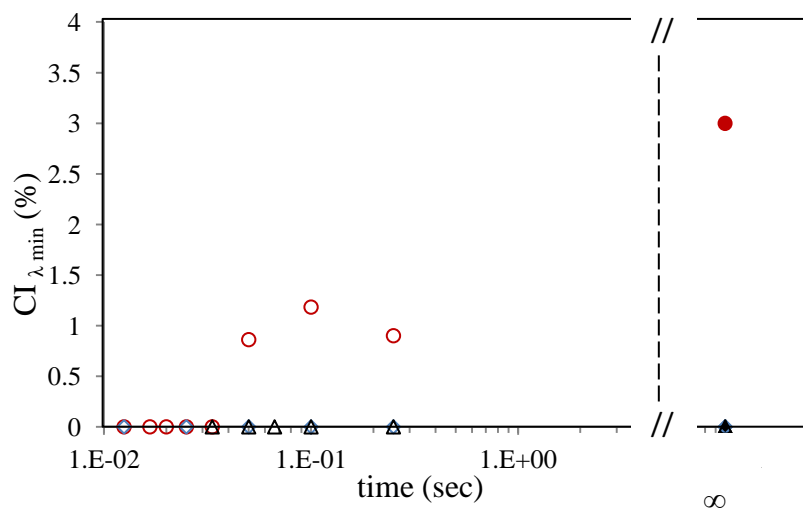
In industrial applications (e.g. pneumatic tires), rubber is generally subjected to complex solicitations, such as cyclic ones at high frequency. With the aim of applying more realistic mechanical conditions than a simple monotonic stretch, cyclic tests are now carried out thanks to the new device described in section 9.2.5. NR<sub>0.8</sub>, NR<sub>1.2</sub> and NR<sub>1.6</sub> samples are first quickly pre-stretched at  $\lambda_a = 3.9$  and let relaxed in the deformed state during five minutes. Samples are then dynamically deformed around  $\lambda_a$  with an amplitude  $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min} = 1.8$ . The frequency varies from 2 Hz to 80 Hz, and the corresponding strain rates extend from  $7.2 \text{ s}^{-1}$  (2 Hz) to  $288 \text{ s}^{-1}$  (80 Hz). The important point here is that for fixed pre-stretched and dynamic amplitude, the dynamic cycle evolves totally (NR<sub>0.8</sub>) or partially (NR<sub>1.2</sub> and NR<sub>1.6</sub>) above the melting stretching ratio  $\lambda_m$  at RT (**figure 9**).

\* Une étude de la microstructure du réseau de chaînes par analyse RMN pourrait nous permettre de mieux comprendre ces effets de densité aux faibles vitesses de sollicitation.



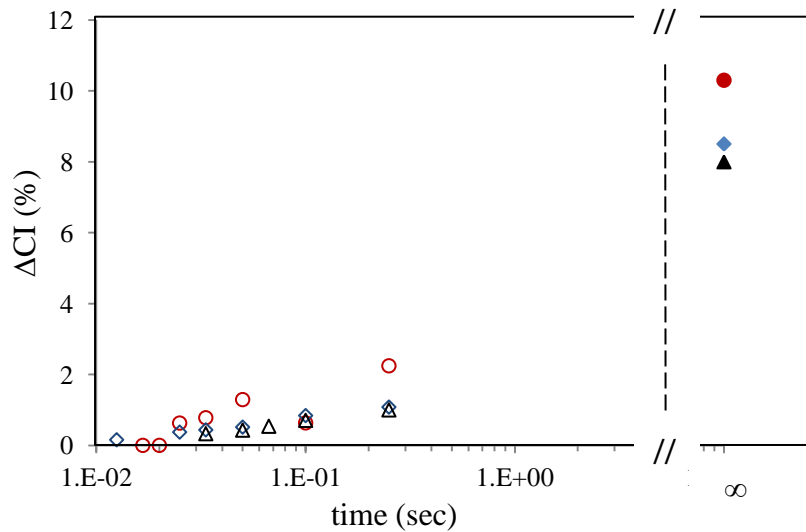
**Figure 9.**  $\lambda$  domain of the dynamic stretching ratio (vertical arrows) and  $\lambda_m$  at RT (horizontal lines).

The evolution of CI at  $\lambda_{\min}$  ( $CI_{\lambda_{\min}}$ ) is presented on **figure 10** as a function of the stretching time (half time of the dynamic cycles). CI measured during unloading at same stretching ratio for the cyclic test performed at slow strain rate and RT (**figure 3**) is also added. These values are assumed to be characteristic of the equilibrium state (infinite time of stretching). As expected, because  $\lambda_{\min}$  is equal or below  $\lambda_m$  in NR<sub>1.2</sub> and NR<sub>1.6</sub> samples, CI at  $\lambda_{\min}$  is equal to zero. As a contrary, a residual CI is measured in NR<sub>0.8</sub>, which disappear at 0.033 msec (20 Hz). For the same frequency, the surface temperature is found around 28°C, evidencing a self-heating of the material. At this temperature,  $\lambda_m$  estimated from equation 4 is found equal to 3.1 (cf. **figure 6**), i.e. perfectly coincides with  $\lambda_{\min}$ . Thus assuming the equivalence between self-heating and heating bought by an external source, CI disappearance at  $\lambda_{\min}$  is well explained. Obviously, such explanation assumes that  $\lambda_m$  is only temperature but not strain rate dependent.



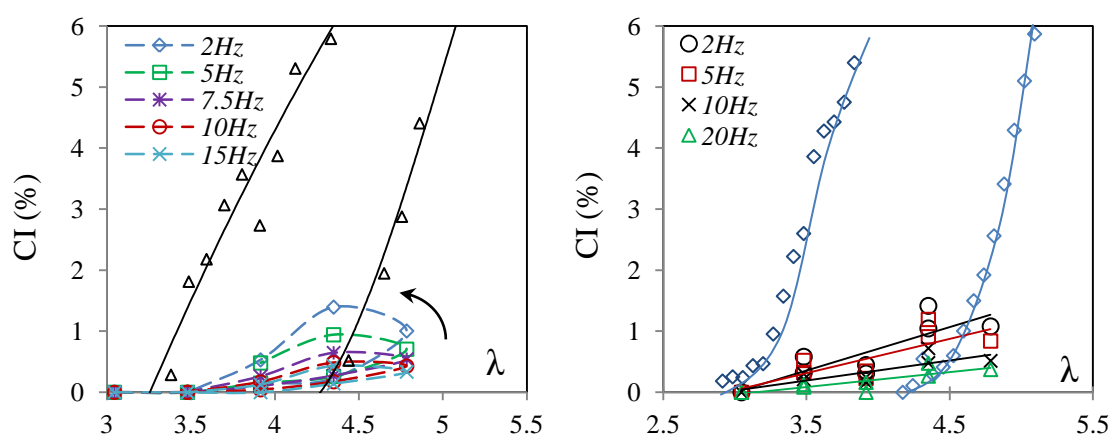
**Figure 10.** CI at  $\lambda_{\min}$  as a function of half time of the dynamic cycle for NR<sub>0.8</sub> (ring symbols), NR<sub>1.2</sub> (diamond symbols) and NR<sub>1.6</sub> (triangle symbols). CI values in the equilibrium state are also added (filled symbols).

The evolution of  $\Delta CI$  ( $CI_{\lambda_{max}} - CI_{\lambda_{min}}$ ) is presented on **figure 11** as a function of the stretching time. The  $\Delta CI$  value measured previously at  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (**figure 3**) is also reported.  $\Delta CI$  is always higher in NR<sub>0.8</sub> sample whatever the stretching time. For all samples,  $\Delta CI$  progressively decreases when the stretching time decreases from  $\infty$  to 50 msec. The higher  $\Delta CI$  value in NR<sub>0.8</sub> sample might be explained by the fact that the cycle is performed well above  $\lambda_m$  of this material, which is not the case for NR<sub>1.2</sub> and NR<sub>1.6</sub>. All materials finally melt for stretching time around 20 msec (equiv. to 40 Hz). This time is the one necessary for the incipient crystallites to nucleate. This nucleation time is increased by both self-heating and high strain rates.



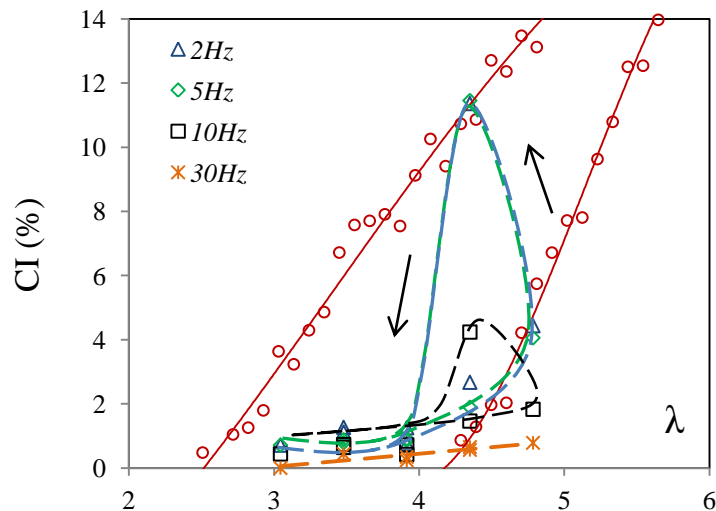
**Figure 11.** CI variations between  $\lambda_{min}$  and  $\lambda_{max}$  as a function of half time of the dynamic cycle for NR<sub>0.8</sub> (ring symbols), NR<sub>1.2</sub> (diamond symbols) and NR<sub>1.6</sub> (triangle symbols). CI values in the equilibrium state are also added (filled symbols).

CI is now measured at different stretching ratios of the dynamic cycle thanks to the adjustable aperture of the stroboscope. CI curves for NR<sub>1.6</sub> are given in **figure 12** and presented as a function of the stretching ratio for several frequencies. The slight increase of CI during the beginning of the unloading phase for NR<sub>1.6</sub> is insignificant regarding to the weak CI values involved. For the test performed on the NR<sub>1.2</sub> sample, no hysteresis is observed.



**Figure 12.** CI versus stretching ratio for NR<sub>1.6</sub> (left) and NR<sub>1.2</sub> (right) samples during dynamic test at various frequencies. CI curves at slow strain rate and RT (figure 4) are re-called.

**Figure 13** presents the evolution of the CI during dynamic cycles for NR<sub>0.8</sub> sample. CI curve of the cycle performed at RT and  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  is added to provide the comparison. CI curves exhibit hysteretic shapes whose area decreases with frequency. For the lowest frequency (2 Hz), the CI measured during the beginning of the unloading (11.5%) is much higher than the maximum value expected if the cycle was carried out at slow strain rate, i.e. 4.5% (this value is the one measured at  $\lambda = \lambda_{\text{max}}$  during loading phase of the cyclic test at slow strain rate). CI then immediately decreases down to 1%. This acceleration of melting comparing to the unloading curve at slow strain rate might be due to the fact that the amorphous phase surrounding the crystallites does not have sufficient time to relax and make the crystalline phase stable. From 2 Hz to 5 Hz the cycle shape is not modified. The strong ability of the weakly vulcanized rubber to crystallize under strain in dynamic conditions is in agreement with the low values of  $\lambda_c$  (**figure 8**) measured in the same range of experimental times (0.1 sec / 1 sec). Note that for the same frequencies, the sizes  $L_{200}$  are also slightly higher than the ones measured during the slow strain rate cycle (**appendix A3**). At 10 Hz and above, CI is finally reduced due to self-heating and (or) strain rate.



**Figure 13.** CI versus  $\lambda$  for NR<sub>0.8</sub> sample during dynamic test at various frequencies. CI curve at slow strain rate and RT (figure 4) is re-called.

## 4. Conclusion

The effect of the average network chain density on Strain-induced crystallization (SIC) and melting of vulcanized natural rubbers (NR) is investigated. The melting process is first analysed from WAXS experiments. At room temperature, the melting stretching ratio  $\lambda_m$  (higher thermal stability) is found lower for the weakly vulcanized sample, which is assumed to be due to its larger crystallites size.

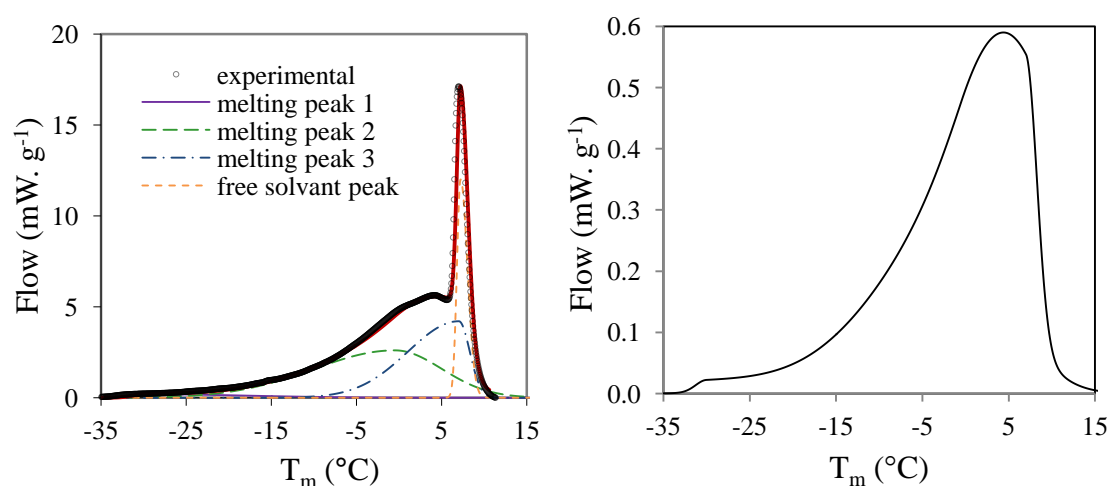
Accounting for the fact that crosslink densities heterogeneities are present in the material, a thermodynamic description taking into account crystallites size and stretching ratio is then used to estimate the density of the first chains involved in SIC (assumed to be also the last to melt). This density ( $\nu_1$ ) is found much higher than the average ones measured by swelling and is found similar for all the rubbers studied. Moreover, this description allows predicting the evolution of the melting temperature with stretching ratio and found in good agreement with experimental data.

Crystallization is then studied during stretching at various strain rates. Mechanical analysis is performed between  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  and  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  and thermal analysis between  $5.6 \text{ s}^{-1}$  and  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ . For the slowest strain rates studied (from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), SIC onset  $\lambda_c$  is clearly lower in weakly vulcanized rubbers comparing to other samples. This is probably due to the ability of such material to form large nucleus. For strain rates increasing in the range [ $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ], SIC onsets are delayed and converge, as commonly found in various works from the literature at similar strain rates tested. When strain rates are higher (from  $1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ ), SIC onsets diverge again and  $\lambda_c$  is found lower for the weakly vulcanized sample. At such high strain rates, entanglements are assumed to take part to SIC process, creating new supplementary crystallisable domains in weakly vulcanized zones.

In situ dynamic tests are finally performed at high strain rates (from  $7.2 \text{ s}^{-1}$  to  $2.9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ), i.e. in conditions close to the ones met in pneumatic tires. The obtained

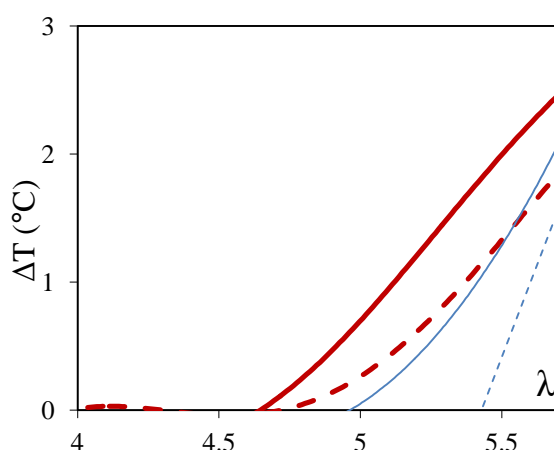
results are more complex to interpret. In particular self-heating cannot be neglected. Nevertheless, they clearly confirm that the CI developed during dynamic cycles is higher than the one measured during cyclic test at slow strain rate in the case of the weakly vulcanized rubber.

## 5. Appendix

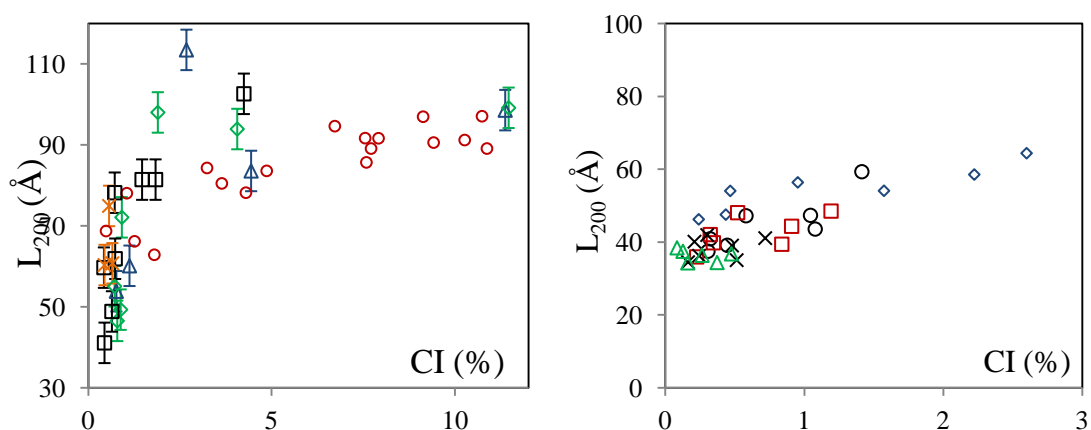


**Figure A1.** Melting curve of NR<sub>0.8</sub> deconvoluted with Lorentzian functions (left). Melting curve deduced from summation of deconvoluted melting peaks (free solvent peak is removed) and normalized by the sample weight in the swollen state (right).

**Figure A2** presents the evolution of the thermal response of NR<sub>0.8</sub> and NR<sub>1.2</sub> samples stretched at RT and at two strain rates:  $5.6 \text{ s}^{-1}$  and  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ . When strain rate increases, the stretching ratio at which heating appears is progressively delayed; moreover, the maximum heating reached at the maximum stretching ratio is decreased, suggesting a lower ability to crystallize. For a given strain rate, SIC onset is lower in NR<sub>0.8</sub> samples than in NR<sub>1.2</sub>. Moreover, for a given strain rate and stretching ratio, heating is higher in NR<sub>0.8</sub> samples whatever the strain rate. This suggests a higher ability of NR<sub>0.8</sub> sample to crystallize.



**Figure A2.** Self-heating versus stretching ratio for NR<sub>0.8</sub> (thick lines) and NR<sub>1.2</sub> (thin lines) samples stretched at 5.6 s<sup>-1</sup> (solid lines) and 2.8 × 10<sup>1</sup> s<sup>-1</sup> (dotted lines).



**Figure A3.**  $L_{200}$  versus CI for NR<sub>0.8</sub> (left) and NR<sub>1.2</sub> (right) samples during dynamic test at various frequencies. The  $L_{200}$ -CI curve at slow strain rate and RT (figure 5) is recalled. Legends are the same than the ones used in figure 14.

## 6. Résultats complémentaires: matériau sous-réticulé NR<sub>0.4</sub>

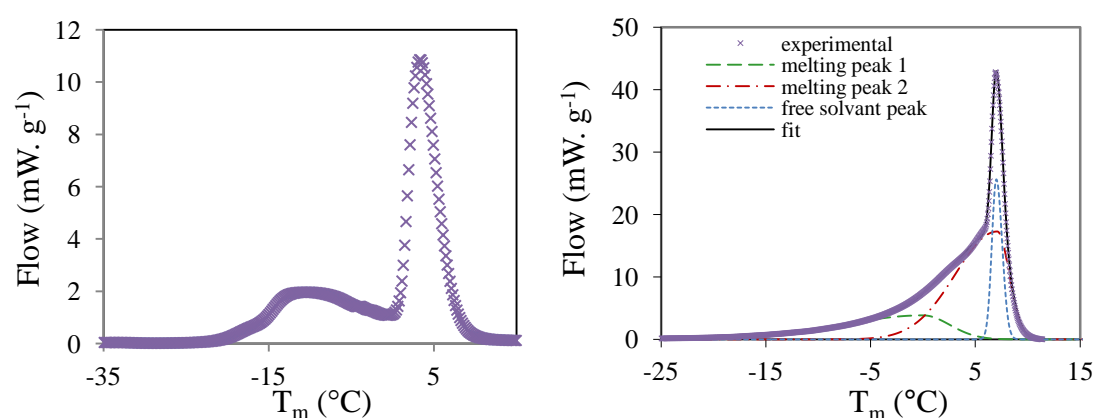
Nous présentons dans ce complément quelques résultats obtenus sur un matériau sous-réticulé ( $\nu = 0.43 \times 10^{-4}$  mol.cm<sup>-3</sup>). Les quantités de soufre et de CBS sont réduites par rapport à celles des autres matériaux mais leur ratio reste le même. Comme attendu, ce matériau cristallise facilement à froid. Son index de cristallinité atteint 36% (contre 30,6% pour le matériau standard NR<sub>1.2</sub>) après un refroidissement de trois mois à -25°C (**figure C1**, gauche et **table C1**). Ceci s'explique par la présence d'une grande proportion de chaînes longues entre nœuds de réticulation (la courbe de thermoporosimétrie en **figure C1** montre une concentration du signal vers les hautes températures).

Cependant sa capacité à cristalliser sous tension et à température ambiante est moins bonne que pour l'ensemble des autres matériaux. Malgré sa capacité à former de larges cristallites, l'index de cristallinité atteint seulement 10.3% à  $\lambda = 6$  lors d'une



traction à  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (**table C2**) contre 13,6% pour le NR<sub>1.2</sub>. Dans notre série de matériaux, le NR<sub>0.8</sub> est donc celui pour lequel la CI est la plus élevée à  $\lambda = 6$ . Remarquons que ce matériau a une densité de réticulation ( $\nu$ ) proche de la densité optimale de réticulation pour la SIC, c'est à dire pour laquelle la pente  $dCI/d\lambda$  est la plus élevée, et dont la valeur a été estimée par Chenal<sup>16</sup> à environ  $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ .

Il est intéressant de noter qu'à basse vitesse de traction (vitesse  $v_1$ , **figure C2** et **figure 10**), l'élongation de début de cristallisation du NR<sub>0.8</sub> ( $\lambda_c = 3.6$ ) est plus faible que celle du NR<sub>0.4</sub> ( $\lambda_c = 3.9$ ), NR<sub>1.2</sub> ( $\lambda_c = 4$ ) et NR<sub>1.6</sub> ( $\lambda_c = 4.1$ ). Pour ces vitesses, le matériau optimum en terme de SIC se caractérise donc également par une plus basse déformation de début de cristallisation.



**Figure C1.** Courbes de fusion lors d'un essai de DSC à froid (gauche) et de thermoporosimétrie (droite) pour le matériau NR<sub>0.4</sub>. Les procédures expérimentales sont identiques à celles présentées dans la partie 'materials and experiments' de ce chapitre.

Sample Code	NR <sub>0.4</sub>
Rubber	100
6PPD, phr	3
Stearic acid, phr	2
ZnO, phr	1.5
CBS <sup>a</sup> , phr	0.63
Sulfur, phr	0.4
$\nu^b$	0.46
CI <sup>c</sup>	36

<sup>a</sup> N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide.

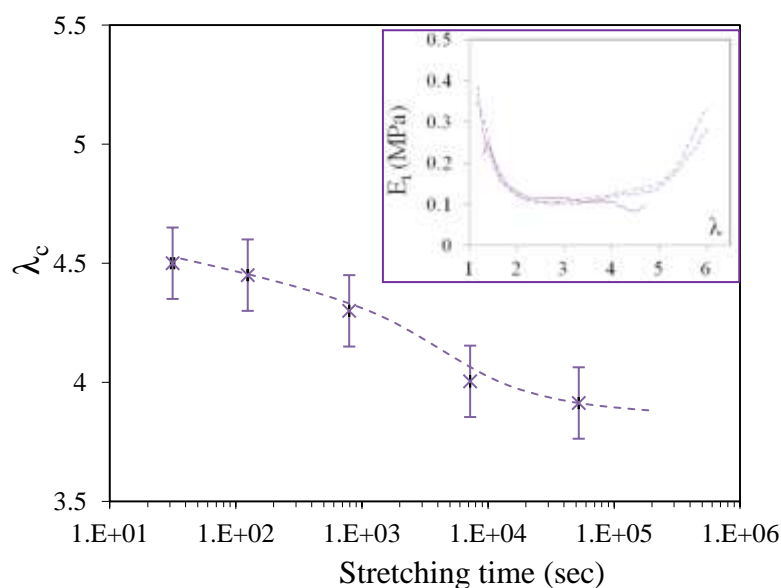
<sup>b</sup> Densité moyenne de chaînes obtenue par gonflement (en  $\text{mol.cm}^{-3}$ ).

<sup>c</sup> Index de cristallinité d'échantillon refroidi à  $-25^\circ\text{C}$  pendant trois mois (en %).

**Tableau C1.** Composition chimique, densité et propriétés de cristallisation à froid du matériau NR<sub>0.4</sub>.

CI (%)	10.3
$L_{200}$ (Å)	109
$L_{120}$ (Å)	36
$L_{002}$ (Å)	109
$V$ ( $\times 10^6 \text{ \AA}^3$ )	4.5
$N$ ( $\times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$ )	0.28

**Tableau C2.** Index de cristallinité (%), taille, volume et nombre moyen de cristaux d'un échantillon NR<sub>0.4</sub> mesurés à  $\lambda = 6$  lors d'une traction à  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et température ambiante.



**Figure C2.** Déformation de début de cristallisation en fonction du temps de traction pour le matériau NR<sub>0.4</sub>. En insert les courbes de module tangent en fonction du taux d'extension  $\lambda$  pour les trois vitesses :  $v_1 = 5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $v_2 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $v_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

## 7. References

1. P. Rublon, B. Huneau, N. Saintier, S. Beurrot, A. Leygue, E. Verron, C. Mocuta, D. Thiaudiere and D. Berghezan, *J. Synchrot. Radiat.* **20**, 105-109 (2013).
2. S. Beurrot-Borgarino, B. Huneau, E. Verron and P. Rublon, *Int. J. Fatigue* **47**, 1-7 (2013).
3. N. Saintier, G. Cailletaud and R. Piques, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **528** (3), 1078-1086 (2011).
4. J. B. Le Cam and E. Toussaint, *Macromolecules* **43** (10), 4708-4714 (2010).
5. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **35** (27), 10054-10061 (2002).
6. H. Dohi and S. Horiuchi, *Polymer* **48** (9), 2526-2530 (2007).
7. S. Horiuchi and H. Dohi, *Langmuir* **22** (10), 4607-4613 (2006).
8. S. Toki, T. Fujimaki and M. Okuyama, *Polymer* **41** (14), 5423-5429 (2000).
9. S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, M. Tosaka, S. Poompradub, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Macromolecules* **38** (16), 7064-7073 (2005).

10. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (20), 7624-7639 (2003).
11. Y. Miyamoto, H. Yamao and K. Sekimoto, *Macromolecules* **36** (17), 6462-6471 (2003).
12. A. N. Gent, S. Kawahara and J. Zhao, *Rubber Chem. Technol.* **71** (4), 668-678 (1998).
13. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **15** (6), 397-408 (1947).
14. W. R. Krigbaum and R. J. Roe, *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **2** (10P), 4391-4414 (1964).
15. M. Yamamoto and J. L. White, *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **9** (8), 1399-1415 (1971).
16. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
17. M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **37** (9), 3299-3309 (2004).
18. L. Gonzalez, J. L. Valentin, A. Fernandez-Torres, A. Rodriguez and A. Marcos-Fernandez, *J. Appl. Polym. Sci.* **98** (3), 1219-1223 (2005).
19. M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda and N. Ohta, *Polymer* **53** (3), 864-872 (2012).
20. M. Tosaka, D. Kawakami, K. Senoo, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **39** (15), 5100-5105 (2006).
21. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11** (11), 521-526 (1943).
22. J. M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal and C. Gauthier, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **45** (8), 955-962 (2007).
23. P. J. Phillips and N. Vatansever, *Macromolecules* **20** (9), 2138-2146 (1987).
24. E. N. Dalal, K. D. Taylor and P. J. Phillips, *Polymer* **24** (12), 1623-1630 (1983).
25. B. C. Edwards, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **13** (7), 1387-1405 (1975).
26. E. H. Andrews, *Proc. R. Soc. Lond. A-Math. Phys. Sci.* **277** (1370), 562-+ (1964).
27. N. Bekkedahl and L. A. Wood, *Industrial and Engineering Chemistry* **33**, 381-384 (1941).
28. H. G. Kim and Mandelkern, L., *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* **10** (6), 1125-1133 (1972).
29. Q. Qin and G. B. McKenna, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **44** (24), 3475-3486 (2006).
30. J. Marchal, Université Paris Sud-Paris XI, 2006.
31. P. A. Albouy, J. Marchal and J. Rault, *Eur. Phys. J. E* **17** (3), 247-259 (2005).
32. S. Toki and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **36** (16), 5915-5917 (2003).
33. S. Trabelsi, Thesis, Orsay, France, (2002).
34. J. C. Mitchell and D. J. Meier, *Journal of Polymer Science Part a-2-Polymer Physics* **6** (10PA), 1689-1703 (1968).
35. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, R. Laghmach, C. Gauthier, T. Biben and E. Munch. Soumis à *Polymer* (Chapitre 4 du présent manuscrit).
36. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, *Polymer* **54** (11), 2727-2736 (2013).
37. J. R. S. Martinez, J. B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint and J. Caillard, *Polymer* **54** (11), 2717-2726 (2013).
38. G. R. Mitchell, *Polymer* **25** (11), 1562-1572 (1984).
39. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, R. Laghmach, T. Biben and E. Munch. *Macromolecules* (2014) Article in press, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ma5006843> (chapitre 3 du présent manuscrit).
40. L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*. (Wiley. com, 2005).
41. J. D. Hoffman, Davis, G. T., & Lauritzen Jr, J. I., *Treatise on Solid State Chemistry*. (New York, 1976).
42. Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka and S. Kohjiya, *Macromolecules* **41** (15), 5876-5884 (2008).

43. M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Murakami, S. Poompradub, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Rubber Chem. Technol.* **77** (4), 711-723 (2004).



---

# 10.

## *Analogous local SIC onsets and induction times between filled and unfilled natural rubbers*

---

Ce chapitre porte sur l'étude comparative de la cristallisation sous tension (SIC) du caoutchouc naturel non chargé et chargé à 20 puis 50 pce de noir de carbone. La cristallisation et la fusion sous tension sont d'abord analysées lors de cycles de traction à vitesse relativement lente ( $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) et température ambiante, puis lors de refroidissement et chauffage à l'état déformé. L'analyse de ces essais nous permet de donner des tendances d'évolution de la température de fusion et de cristallisation en fonction de la déformation appliquée pour les différents matériaux étudiés. Ces données sont analysées via l'approche thermodynamique déjà évoquée dans les chapitres précédents (chapitre 3-4 et chapitre 9) et appliquée ici au cas des systèmes chargés.

Il est admis que la présence de charges amplifie la déformation de la matrice polymère, améliorant ainsi sa capacité à cristalliser sous tension. En particulier, les déformations de début de cristallisation ( $\lambda_c$ ) et de fusion des derniers cristaux ( $\lambda_m$ ) sont réduites. Afin de comprendre plus finement l'impact des charges sur la capacité du caoutchouc naturel à cristalliser, la déformation locale de la matrice dans les systèmes chargés est évaluée. Dans une seconde étape, nous calculons la densité 'locale' des premières chaînes impliquées dans le processus de SIC. Il apparaît que cette densité ne dépend pas du niveau de charges. Connaissant alors les paramètres 'locaux' ( $\lambda_{\text{local}}$  et  $v_{\text{local}}$ ), nous sommes en mesure de proposer une description de l'évolution de la température de fusion et de cristallisation pour nos matériaux chargés et non chargés. Il apparaît alors que, pour une température d'essai donnée, la déformation locale de fusion ( $\lambda_{m,\text{local}}$ ) est plus élevée pour les matériaux chargés. Cela suggère une moins bonne stabilité des cristaux pouvant être expliquée par leur volume plus faible, comme le montre l'observation WAXS in-situ. La déformation locale de début de cristallisation ( $\lambda_{c,\text{local}}$ ) à température ambiante est indépendante de la quantité de charges introduites dans nos matériaux et ceci sur une large gamme de température [21°C, 80°C]. Par ailleurs, des écarts entre les modèles thermodynamiques (de fusion et de cristallisation) sont observés dans le cas d'échantillons chargés fortement étirés et portés à haute température, que nous attribuons à une possible dégradation des chaînes impliquées dans le processus de SIC dans ces conditions extrêmes de chargement.

Afin d'étudier les temps caractéristiques de la SIC, des échantillons chargés et non chargés sont ensuite sollicités lors de cycles à haute vitesse (10-100 s<sup>-1</sup>) à l'aide de la machine de traction développée lors de cette thèse. Deux séries de tests permettent de réaliser des cycles au dessous puis au dessus de la déformation locale de fusion. Pour la première série d'essai, à une fréquence donnée, la cristallinité mesurée est très similaire pour les deux matériaux. La cristallinité diminue ensuite progressivement avec la fréquence d'essai. Pour la deuxième série d'essai, la cristallinité mesurée au minimum de déformation du cycle dynamique diminue en raison de l'auto-échauffement. Pour une déformation locale et une fréquence données, la cristallinité développée au maximum de déformation est plus élevée dans le cas de la matrice non chargée. Ce résultat est cohérent avec les observations classiques en traction lente. La cristallinité diminue ensuite avec la fréquence en raison des effets cumulés de l'auto-échauffement et de la vitesse d'essai.

L'évolution de l'index de cristallinité lors d'un cycle dynamique complet d'un échantillon chargé est également présentée. En couplant ces données à la réponse mécanique, nous montrons que la disparition progressive du durcissement est liée à la diminution de la fraction cristalline induite par les hautes fréquences de sollicitation.

# Chapitre 10. Analogous local SIC onsets and induction times between filled and unfilled natural rubbers

Nicolas Candau <sup>a,b</sup>, Laurent Chazeau <sup>a,b</sup>, Jean-Marc Chenal <sup>a,b</sup>, Catherine Gauthier <sup>c</sup>, Etienne Munch <sup>c</sup>

Submitted to Composites Science And Technology

<sup>a</sup>Université de Lyon, CNRS

<sup>b</sup>MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, France

<sup>c</sup>Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de technologies, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9, France

## Table of Contents

Abstract .....	248
1. Introduction .....	248
2. Materials and experiments .....	249
2.1. Materials .....	249
2.2. In situ WAXS analysis .....	250
2.2.1. <i>In situ WAXS measurements at slow strain rates</i> .....	250
2.2.2. <i>In situ WAXS measurements in dynamic conditions</i> .....	251
3. Results and discussion .....	252
3.1. Thermal stability of strain induced crystallites .....	252
3.1.1. <i>Experimental results</i> .....	252
3.1.2. <i>Local stretching ratio</i> .....	254
3.1.3. <i>Local network chain density</i> .....	257
3.1.4. <i>Melting temperature versus macroscopic and local stretching ratio</i> .....	258
3.2. Effect of the temperature on SIC .....	260
3.2.1. <i>Experimental results</i> .....	260
3.2.2. <i>Crystallization temperature versus macroscopic and local stretching ratio</i> .....	261
3.3. Effect of strain rate on SIC .....	262
4. Conclusion .....	267
5. References .....	267



## Abstract

Strain induced crystallization (SIC) in filled and unfilled natural rubber is investigated through in situ WAXS experiments at different strain rates. The experimental set is combined with a thermodynamic description allowing taking into account parameters such as the local stretching ratio, the 'local' network density of the chains involved in SIC and the crystallite sizes measured by WAXS. Applying the appropriate strain amplification factor, the local melting stretching ratio  $\lambda_{m,local}$  for tests carried out in a large temperature range [21°C, 110°C] is found higher in filled samples as compared to unfilled one. This lower thermal stability is explained by a reduction of the crystallites size in the presence of fillers, while the calculated 'local' network density of the chains involved in the crystallites is found independent of the quantity of fillers. The local SIC onset is found similar between both filled and unfilled rubbers when stretched at slow strain rate ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and in a large temperature range [21°C, 80°C]. We also evidenced that, when a filled sample is submitted to high local stretching ratio ( $\lambda_{local} \sim 7$ ) and high temperature ( $T = 120^\circ\text{C}$ ), the ability to crystallize under strain is strongly reduced due to a degradation of the chains involved in SIC under these severe loading conditions. The SIC kinetics is then studied thanks to a recent homemade machine developed in order to stretch samples at frequencies, i.e. high strain rates ( $10\text{-}100 \text{ s}^{-1}$ ). When experiments are performed at the same local stretching ratio in both filled and unfilled samples, the crystallinity index is always found higher in unfilled sample. When the frequency increases, CI is strongly decreased due to self-heating and strain rate.

## 1. Introduction

Carbon black filler is an essential component in pneumatic industry. It strongly improves mechanical properties, tensile strength, wear and abrasion resistance of rubbers. Because fillers are undeformable particles, when a filled rubber sample is stretched at a given macroscopic stretching ratio  $\lambda$ , the extension of the rubbery matrix ( $\lambda_{local}$ ) is amplified. This increases the stress, as proved experimentally<sup>1, 2</sup> and demonstrated by mechanical models<sup>3, 4</sup>.

Due to this strain amplification, one can understand that the introduction of fillers in rubber sample also strongly modifies its ability to crystallize at a given stretching ratio. In particular, it is well known that the onset of crystallization  $\lambda_c$  is reduced in filled rubber, as compared to unfilled one<sup>1, 2, 5, 6</sup>. Several corrections were proposed in literature in order to give an estimate of the local stretching ratio of the rubbery matrix in presence of fillers<sup>7-9</sup>. Using these corrections, it is commonly admitted that the ability of the chains to crystallize is governed by their local extension<sup>1, 5</sup>.

Other studies focused on the melting process. The melting stretching ratio  $\lambda_m$  at room temperature (RT) decreases and the melting temperature  $T_m$  at fixed  $\lambda$  increases in presence of fillers<sup>2, 6</sup>. This higher thermal stability of strain induced crystallites in filled rubber is likely due to the strain amplification previously mentioned. Another parameter which can strongly affect the thermal stability of the strain induced crystallites is their size. This one significantly decreases in filled rubbers<sup>1, 5, 6, 10</sup>. In

spite of this, this crystalline parameter is rarely considered when the thermal stability of crystallites is discussed.

Indeed, from our knowledge, no description of SIC in filled and unfilled rubbers has already taken into account the local stretching ratio, local network chain density and crystallite sizes, which are, in our opinion predominant parameters to consider for an accurate description of SIC. In addition, most of the studies are performed at relatively slow strain rate, i.e. far from the loading conditions of rubber in pneumatic tires. Only the recent paper of Bruning <sup>11</sup> shows that SIC characteristic time is lowered in presence of fillers.

The aim of this paper is to compare, through experiments and thermodynamic description, the ability of filled and unfilled natural rubbers to crystallize under strain over a large range of strain rates. The thermal stability of strain induced crystallites is first discussed through a thermodynamic description taking into account both local stretching ratio and crystallite sizes. This allows us to estimate the value of the 'local' network density of the first chains involved in SIC ( $\nu_{local}$ ) in both filled and unfilled rubbers. Secondly, it leads to a prediction of the melting temperature in filled and unfilled rubbers as a function of the local and macroscopic stretching ratio. Prior to this, a discussion is necessary to choose the most appropriate correction for the strain amplification of the chains involved in SIC for filled samples. The local parameters  $\lambda_{local}$  and  $\nu_{local}$  being calculated, we propose a description of SIC onset in filled and unfilled rubbers at different temperatures and slow strain rate. In the final section, in situ WAXS experiments are performed at high strain rates thanks to a recent homemade machine allowing stretching samples dynamically at high frequencies and large amplitudes. The SIC characteristic times in filled and unfilled rubbers are then compared under these severe loading conditions.

## 2. Materials and experiments

### 2.1. Materials

*The materials of the study are one crosslinked unfilled natural rubber (NR) and two filled natural rubbers (F<sub>20</sub>NR and F<sub>50</sub>NR) obtained by sulphur vulcanization of gum, according to the recipes given in **table 1**. Vulcanization components are the same for the three materials. The two-studied carbon black filled materials contain 20 and 50 grams of fillers per 100 grams of rubber (expressed in phr). The equivalent filler volume ratio  $\varphi$  is equal to 9% and 20% respectively. The number density of the elastically effective sub-chains (so called hereafter network chain density  $\nu$ ) is estimated from the swelling ratio ( $Q_{pol}$ ) in toluene and from the Flory-Rehner equation <sup>12</sup>.*

*Within the assumption of a perfect interface, the relation between the swelling ratio of the polymer itself ( $Q_{pol}$ ) and the swelling ratio of the composite ( $Q$ ) is deduced from the following formula <sup>4</sup>:*

$$Q_{pol} = \frac{Q - \varphi}{1 - \varphi} \tag{1}$$

This allows estimating the density of an 'effective' network chain ( $v_{eff}$ ), which can be seen as created by the sum of chemical crosslinks, trapped entanglements and elastomer chains' adsorption on the fillers, as proposed by Rault <sup>2</sup>.

Sample code	NR	F <sub>20</sub> NR	F <sub>50</sub> NR
Rubber	100	100	100
CB	0	20	50
6PPD, phr	3	3	3
Stearic acid, phr	2	2	2
ZnO, phr	1.5	1.5	1.5
CBS*, phr	1.9	1.9	1.9
Sulfur, phr	1.2	1.2	1.2
Q <sub>pol</sub>	5.47	4.57	4.12
$v_{eff}^{**}$	1.42	2.09	2.90

\*N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide.

\*\*Network chain density determined from swelling ratio of the polymer itself

**Table 1.** Chemical composition and effective network chain densities of filled and unfilled samples.

In order to avoid microstructure modification during the different mechanical tests, i.e. an uncontrolled Mullins effect, all the samples were stretched four times above the maximum stretching ratio expected during the tests.

## 2.2. In situ WAXS analysis

### 2.2.1. In situ WAXS measurements at slow strain rates

The WAXS study is carried out on the D2AM beam-line of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The X-ray wave-length is 1.54 Å. The two-dimensional (2D) WAXS patterns are recorded by a CCD Camera (Princeton Instrument). The scattered intensity is normalized by the thickness and the absorption of the sample. Each scattering pattern is azimuthally integrated. To extract the total intensity scattered by the amorphous and crystalline phases, peaks are then deconvoluted over the  $2\theta$  Bragg-angle domain. The deconvolution of the curve,  $I=f(2\theta)$ , enables to extract the intensity at the peak top and the width at half height of each crystalline peak and the intensity at the peak top of the amorphous phase. The crystallinity index CI is calculated from the following formula <sup>13</sup>:

$$CI = \frac{I_{a0} - I_{a\lambda}}{I_{a0}} \quad (2)$$

where  $I_{a0}$  is the diffracted intensity of a totally amorphous material and  $I_{a\lambda}$  the diffracted intensity of the semi-crystalline material, i.e. the material in the stretched state. The average crystallite sizes  $L_{hkl}$  in the direction normal to the (hkl) planes are estimated from the Scherrer equation:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda_w}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad (3)$$

where  $\lambda_w$  is the wavelength and  $\theta$  is the Bragg angle. In this study, each crystalline peak is fitted with a Lorentzian function in which the width at half-height is  $\beta_{1/2}$ . According to the parameters chosen for the fit of the experimental peak,  $K$  value is 0.64<sup>14</sup>.

An empiric relationship between the crystallites lateral sizes has been established:  $b_1 \sim a_1/3$  with  $L_{200} = a_1$  and  $L_{020} = b_1$ , for both materials. The  $b_1$  value is deduced from the measurement of  $L_{120}$ . Given the crystal lattice,  $b_1$  ( $L_{020}$ ) is equal to  $0.94L_{120}$ . The average volume of the crystallites is then defined by  $V = 0.94L_{120}L_{200}L_{002}$  and is therefore proportional to  $L_{200}^2$ .

### 2.2.2. In situ WAXS measurements in dynamic conditions

A specifically dedicated apparatus was developed in order to perform WAXS measurements during high velocity tensile tests. This new device enables to obtain diffraction patterns and deduce crystalline features (crystallinity, crystallites size) of samples submitted to cyclic tensile tests with large amplitude and high frequencies (up to 80 Hz). Thanks to a stroboscopic acquisition, the diffraction pattern is not averaged over the whole cycle, but is acquired at a chosen stretching ratio. In addition, the temperature increase of the material, which can be significant at high frequencies and large amplitude, is also estimated during the test thanks to the measurement of the sample surface temperature with an Infra-Red pyrometer (CTLF-CF3-C3) of Microepsilon (Saint Germain en Laye, France).

The stroboscopic acquisition of the WAXS pattern at the chosen elongation is made so that the time of exposure is  $1/44^{\text{th}}$  of the time for a complete cycle. This means that a 1s exposure time at a given elongation needs an acquisition over 44 cycles. The device enables to dynamically stretch the samples over a fixed amplitude  $\lambda_a$  ranging from 0 to several hundred percent, around an average pre-stretch  $\lambda_a$  fixed at the beginning of the experiment. The testing procedure is the following: at first, the sample is stretched (in 1 s) at a fixed pre-stretch  $\lambda_a$ , then, after 5 minutes, dynamic deformation of amplitude  $\Delta\lambda$  is started at a given frequency, acquisition (at  $\lambda_{\min}$ ,  $\lambda_{\max}$  and six intermediate extensions (thanks to the stroboscope) is then performed after one minute, during 220 s. A more extensive description of the procedure can be found in a previous work<sup>15</sup>.

This WAXS study in dynamic conditions is carried out on the DiffAbs beam-line of the Synchrotron SOLEIL (Gif Sur Yvette, France).

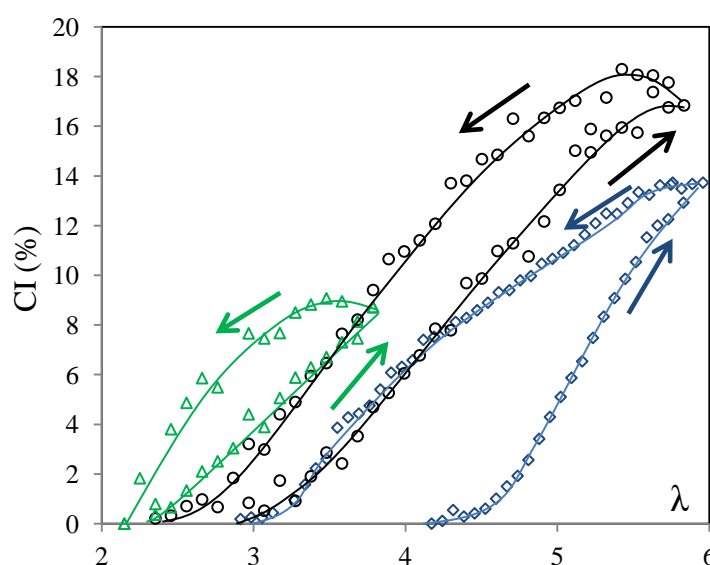
In order to record an accurate mechanical response during these dynamic tests, the experiments are repeated in exactly same conditions on a second dynamic machine mechanical (MDCC2 provided by Manufacture des Pneumatiques Michelin). The latter allows measuring the tensile force from 2Hz to 30Hz for the strain amplitudes required. Videoextensometry is used to measure the real stretching ratio.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Thermal stability of strain induced crystallites

#### 3.1.1. Experimental results

**Figure 1** displays the evolution of the CI of filled and unfilled sample rubbers during cyclic deformation at room temperature (RT) and slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). CI increases and decreases during loading and unloading respectively. The hysteretic shape is explained by the kinetics of the crystallites nucleation. The latter involves an energy barrier, which is necessary to be jumped in order to allow crystallites nucleation. The loading and unloading curves are shifted to lower values of stretching ratio when filler content increases; in particular SIC onset  $\lambda_c$  and the melting stretching ratio  $\lambda_m$  are decreased. This is commonly explained in literature by a strain amplification of the rubbery matrix due to the presence of fillers, which act as non-deformable particles.



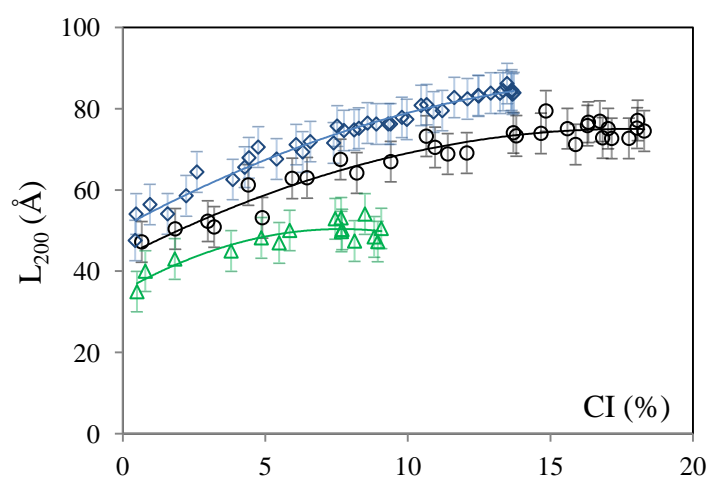
**Figure 1.** CI during cyclic test at RT and slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) for NR (diamond symbols), F<sub>20</sub>NR (ring symbols) and F<sub>50</sub>NR (triangle symbols). Arrows indicate the direction of the cycles.

During the cyclic test at RT, the size  $L_{120}$  is found around  $1/3L_{200}$  and  $L_{002}$  is constant and equal to  $85 \text{ \AA}$ ,  $77 \text{ \AA}$  and  $55 \text{ \AA}$  for NR, F<sub>20</sub>NR and F<sub>50</sub>NR respectively.  $L_{200}$  is plotted as a function of CI in **figure 2**. Only data measured during the unloading phase are reported, but similar trend is observed during the loading phase.  $L_{200}$  – and thus the average volume  $V$  (refer to section 2.2) – increases with CI.  $L_{200}$  tends to a maximum value around  $86 \text{ \AA}$ ,  $75 \text{ \AA}$  and  $50 \text{ \AA}$  for NR, F<sub>20</sub>NR and F<sub>50</sub>NR respectively. Thus, the introduction of fillers hinders the growth of crystallites. This is in agreement with experimental results from previous studies <sup>1, 5, 6, 10</sup>. The lower size of the crystallites in filled samples should have led to a higher melting stretching ratio, as

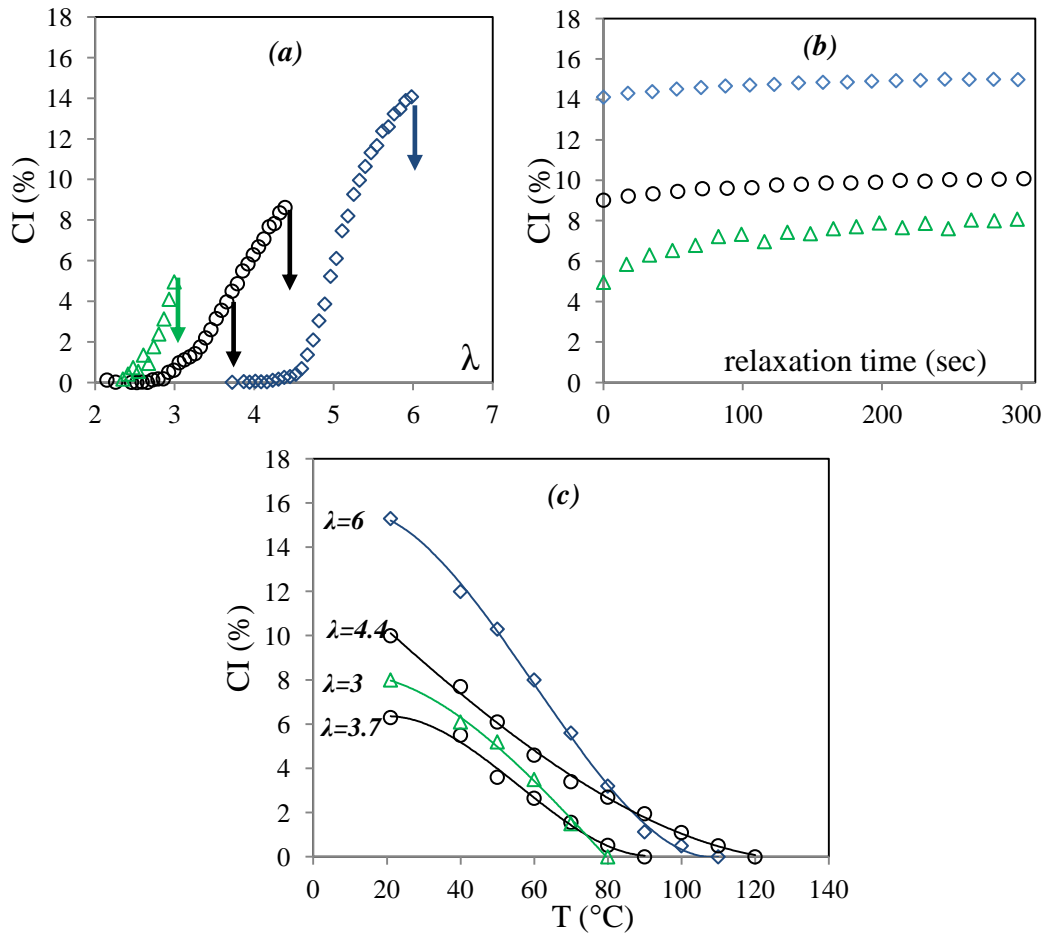
already observed when different unfilled sulphur cured systems with different crystallites sizes are compared<sup>16</sup>. This effect might be hindered by the strong strain amplification in filled rubbers. This will be addressed latter.

The melting of filled and unfilled samples is now studied at fixed stretching ratios. Four samples are stretched up to  $\lambda = 6$  for NR sample,  $\lambda = 3.7$  and  $\lambda = 4.4$  for F<sub>20</sub>NR samples and  $\lambda = 3$  for F<sub>50</sub>NR sample, with a stretching at slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and RT (**figure 3a**). They are then relaxed during five minutes at RT (**figure 3b**) and finally heated in the deformed state from RT to the temperature of total melting of crystallites  $T_m$  (**figure 3c**).

The relation between CI and  $L_{200}$  is found similar for the different melting processes i.e. unloading at RT or heating at fixed  $\lambda$  (data not shown). As expected, the melting temperature  $T_m$  increases with the stretching ratio (compare the two curves obtained with F<sub>20</sub>NR samples). In spite of a higher stretching ratio and also a higher size of crystallites, the melting temperature in the unfilled sample is lower than the one in F<sub>20</sub>NR sample stretched at  $\lambda=4.4$ . Again, this suggests that the amplification of the stretching ratio has a predominant role in the thermal stability of strain induced crystallites in filled sample.



**Figure 2.**  $L_{200}$  versus CI during the unloading phase of test at RT and slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) for NR (diamond symbols), F<sub>20</sub>NR (ring symbols) and F<sub>50</sub>NR (triangle symbols).



**Figure 3.** (a) CI versus  $\lambda$  during stretching at RT and  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , vertical arrows indicate the macroscopic stretching ratio at which the stretching is stopped (b) CI versus relaxation time after stretching and (c) CI versus heating temperature in the deformed state. Four samples are tested: NR stretched at  $\lambda = 6$  (diamond symbols),  $F_{20}NR$  stretched at  $\lambda = 3.7$  and  $\lambda = 4.4$  (ring symbols), and  $F_{50}NR$  stretched at  $\lambda = 3$  (triangle symbol).

### 3.1.2. Local stretching ratio

The local stretching ratio of the chains in filled rubbers has been widely described in literature. It is calculated through a strain amplification factor  $A$ , which is defined as the ratio of the local strain  $\varepsilon_{\text{local}} = \lambda_{\text{local}} - 1$  for a filled rubber and its macroscopic strain  $\varepsilon = \lambda - 1$  measured experimentally:

$$A = \frac{\lambda_{\text{local}} - 1}{\lambda - 1} \quad (4)$$

Several models allow predicting the evolution of this amplification factor as a function of the quantity of fillers introduced in the material. For a homogeneous matrix filled with polydisperse rigid spheres, an estimate of the strain amplification as

a function of the filler volume fraction is given through the so-called hydrodynamic amplification factor <sup>9</sup>:

$$A = 1 + 2.5\varphi + 14\varphi^2 \quad (5)$$

An alternative approach is given by several authors who proposed a re-evaluation of this strain amplification factor:

$$A = \frac{1}{1 - \varphi^a} \quad (6)$$

with  $a$  an exponent which depends on the structure of the periodical arrangement of the particles in the rubber matrix.  $a$  taken equal to 1 assumes a 1-dimensional arrangement of rigid (fillers) and soft lamellae (rubbery matrix). This relation well describes the average local stretching ratio of the chains in filled samples, estimated for instance from NMR experiments <sup>17</sup>. With  $a$  taken equal to 1/3, the strain amplification is related to a system with a 3-dimensional arrangement of monodisperse spherical particles <sup>18</sup>. This is often defined as the Nielsen formula <sup>8</sup>).

Our aim is now to check if such type of formula can describe the amplification of the stretching ratio of the chains involved in SIC, in particular the decrease of  $\lambda_m$  and  $\lambda_c$  due to the presence of fillers. In the melting process, not only the local stretching ratio of the molecules (i.e. they orientation) but also the size of the crystallites potentially affects the thermal stability of the crystallites, i.e. the melting stretching ratio at which they melt  $\lambda_m$ . As a contrary, the appearance of the first crystallites during stretching should be only governed by the local extension of the molecules. Hence, we choose to deduce an amplification factor from the crystallization process  $A_x$ , which is defined as follows:

$$A_x = \frac{\lambda_{c,local} - 1}{\lambda_c - 1} \quad (7)$$

$\lambda_{c,local}$  is the value of SIC onset in unfilled sample.  $\lambda_c$  is the SIC onset in filled sample. This ratio is found equal to 1.7 and 2.4 for F<sub>20</sub>NR and F<sub>50</sub>NR samples of the present study. Values extracted from different works in literature are also added:  $\lambda_c$  values of filled and unfilled samples are measured from loading at RT and at relatively slow strain rate ( $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  for all the studies). The amplification factors  $A_x$  are presented as a function of the volume fraction of fillers in **figure 4**.

Correlation between  $A_x$  and  $A$  can be done if we assume that the SIC onset in unfilled sample is equal to the local SIC onset of the filled rubber. This implies that the introduction of fillers does not change the ability of the rubber to crystallize, which can be questionable because the effective crosslink density is strongly modified due to the interaction between fillers and crosslinks (see equation 1). Fortunately,

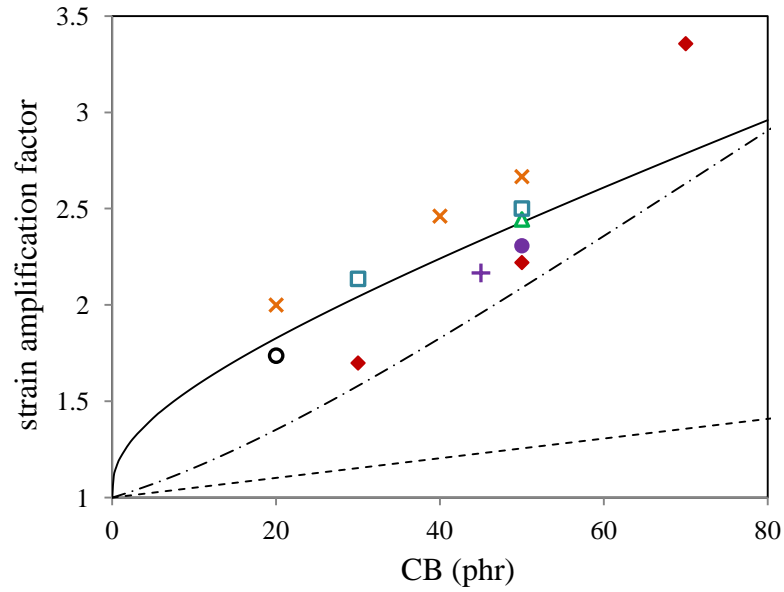


different studies showed that the SIC onset is not modified when vulcanized rubbers with different crosslink densities are studied <sup>19-23</sup>.

The strain amplification factors  $A$  deduced from the previous theoretical formulas are plotted in **figure 4**. The hydrodynamic factor underestimates all the experimental factors  $A_x$ . Equation 6 with  $a = 1$  which is known to well describe the average strain amplification in non-crystallized filled rubbers measured by NRM <sup>17</sup>. But it strongly underestimates the local stretching ratio at SIC onset. Dupres et al proposed an explanation for this discrepancy <sup>24</sup>. The differences between local strain amplifications deduced from WAXS and NMR is likely due to heterogeneities of the local stretching ratio, which generate a large local strain distribution. Because SIC is assumed to first occur in the most stretched zones of the sample, the local strain measured by WAXS is probably much higher than the average one measured by NMR. Moreover, a factor  $a = 1$  is difficult to understand geometrically.

Actually, in spite of the large variations of strain amplifications values from the different studies, the Nielsen correction is found to be the most accurate estimate of the experimental  $A_x$  values. This is consistent with the conclusions of Chenal et al. <sup>1</sup>. In the following, this correction is chosen to describe strain amplification of chains involved in SIC.

Applying it to the melting stretching ratios,  $\lambda_{m,local}$  at RT (refer to the experiment presented in **figure 1**) is found equal to 3.8 and 3.5 for F<sub>50</sub>NR and F<sub>20</sub>NR respectively. In unfilled sample,  $\lambda_{m,local} = \lambda_m = 3$ . As a result,  $\lambda_{m,local}$  is found to increase with the amount of fillers. This means that, once the local stretching ratio is taken into account,  $\lambda_{m,local}$  at RT is found higher in unfilled sample. At this stage, this higher thermal stability of crystallites of the last chains to melt at RT in filled samples can be explained by their larger size, as observed experimentally (**figure 2**). However, more than the local stretching ratio and the crystallites size, a third important but unknown parameter which can also contribute to the thermal stability of the most stable crystallites is the network density of the chains they are made of.



**Figure 4.** Experimental values of  $A_x$  from series of tests performed at RT and relatively slow strain rates as a function of the fraction of fillers (in phr). Values are extracted from the present study (open ring and triangle symbols), but also from ref. 1 (plus symbol), ref. 25 (cross symbols), ref. 26 (square symbols), ref. 27 (close diamond symbols) and ref. 10 (close ring symbol). Theoretical values of  $A$  estimated from the Nielsen formula (solid line), from the hydrodynamic relation (dash dotted line) and from equation 6 (with  $a = 1$ ) (dotted line) are also presented.

### 3.1.3. Local network chain density

The classical theory of phase transition<sup>28</sup> can be used to interpret the combined effect of crystallites size and stretching ratio on melting temperature (i.e. on thermal stability of crystallites). The crystallites are assumed to grow spontaneously - compared to the time scale of the experiment - up to their maximum size (or saturation size) in all the directions orthogonal to the stretching direction ( $a_{sat} = a_1$  and  $b_{sat} = b_1 \sim a_1/3$ ). The saturation size  $c_{sat}$  along the stretching axis is a constant equal to  $c_1$ . Boundary conditions for melting are given when amorphous and crystalline phases are in an equilibrium state. It is assumed that crystallization is the result of successive appearance of crystallites and melting of successive disappearance of crystallites in the inverse order. This is supported by experiments showing that the number of crystallites per unit of volume ( $N$ ) increases and decreases during loading and unloading at RT respectively. Consequently the crystallites size measured at  $\lambda$  close to  $\lambda_m$  corresponds to the one of the most stable crystallites. These crystallites are also the first to crystallize at  $\lambda_c$ . It is assumed an affine deformation of chains, as proposed by Krigbaum et al.<sup>29</sup> With the above assumptions, we proposed in a previous paper<sup>30</sup> an estimate of the melting temperature  $T_m$  as a function of the melting stretching ratio  $\lambda_m$  and crystallites size:

$$T_m = \frac{T_{m,\infty} \left( 1 - \frac{1}{\Delta H_m} \left( \frac{8\sigma_l}{a_{sat}} + \frac{2\sigma_e}{c_{sat}} \right) \right)}{1 - \frac{v_{local} R T_{m,\infty}}{2\Delta H_m} \left( \lambda_{m,local}^2 + \frac{2}{\lambda_{m,local}} - 3 \right)} \quad (8)$$

where the melting enthalpy  $\Delta H_m$  is equal to  $6,1 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ <sup>31</sup>, the melting temperature of the infinite crystal in the undeformed state  $T_{m,\infty}$  is equal to  $35.5^\circ$ <sup>32</sup>,  $R$  the constant of the perfect gazes ( $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). The values of the surface energies were estimated in a previous work ( $\sigma_e =$

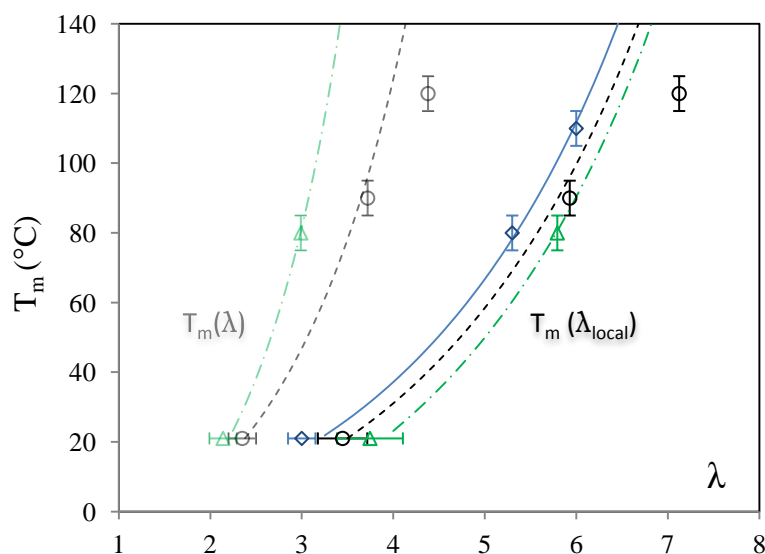
$0.66 \times 10^{-2} \text{Jm}^{-2}$  and  $\sigma_i = 0.33 \times 10^{-2} \text{Jm}^{-2}$ ).  $c_{\text{sat}} (L_{002})$  is experimentally measured (refer to the previous comments related to **figure 2**),  $a_{\text{sat}} (L_{200})$  corresponding to the incipient crystalline structure (CI = 0.5%) is found equal to 50 Å, 45 Å and 40 Å for NR, F<sub>20</sub>NR and F<sub>50</sub>NR respectively (**figure 2**). Assuming heterogeneities of the network,  $\nu_{\text{local}}$  is not the average value of the network density ( $\nu_{\text{eff}}$ ) but the network chain density of the chains involved in the melting of the most stable crystallites (the last to melt).

From equation 8 taken at RT and at  $\lambda_{\text{m,local}}$ , the network density of the chains that compose the most stable crystallites ( $\nu_{\text{local}}$ ) is found around  $4 \times 10^{-4} \text{mol.cm}^{-3}$  (+/-  $0.1 \times 10^{-3} \text{mol.cm}^{-3}$ ) for all samples. Recalling that these crystallites are the ones which crystallize at  $\lambda_{\text{c,local}}$ , this result is consistent with the initial assumption of a similar local stretching ratio of the first chains involved in SIC. This result is found for demullinized filled samples. Now, it is recalled that the local melting stretching ratio, from which the local network density is estimated, is lower on non-demullinized samples<sup>1</sup>. This suggests that the local network density before demullinization should be higher than the one calculated for demullinized sample.

In other words, crystallizable domains with a network density higher than the calculated one ( $\nu_{\text{local}}$ ) could initially exist but would be destroyed during demullinization. However, some studies in literature reported that the Mullins effect is only the consequence of a reorganization of the macromolecules (by disentanglement<sup>33</sup> or slippage<sup>34</sup>). Within this frame, the local network density  $\nu_{\text{local}}$  should be found invariant during demullinization. Note however that no consensus exists on the physical meaning of the Mullins effect (one can refer to a review dedicated to this subject<sup>35</sup>).

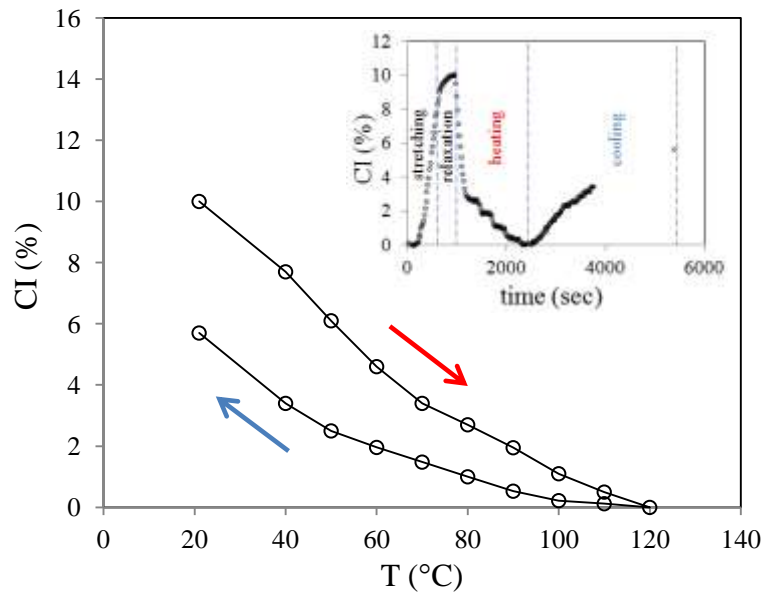
### 3.1.4. Melting temperature versus macroscopic and local stretching ratio

In **figure 5**,  $T_m$  measured in previous experiments (**figure 1** and **figure 3b**) is reported as a function of  $\lambda$  and  $\lambda_{\text{local}}$ . Data for NR sample are completed thanks to an experiment consisting heating a stretched sample at  $\lambda_m = 5.3$  up to the melting temperature found equal to 80°C. From the knowledge of the incipient crystallite sizes determined for CI = 0.5% at RT and the network chain density  $\nu_{\text{local}}$ , the melting temperature can be predicted for any given local or macroscopic stretching ratio. The corresponding fits are given in **figure 5** and are found in good agreement with experimental data. Only one experimental point ( $\lambda_{\text{local}} = 7.1$ ,  $T_m = 120^\circ\text{C}$ ) does not coincide with the prediction from equation 8 ( $T_m$  is calculated at 174°C). A low experimental value of  $T_m$  at high stretching ratio can be due to the degradation of the network chains involved in SIC. Indeed, it has been shown in the literature that the transformation and degradation of sulphur bridges can occur at high temperature and is eased at high stretching ratio or stress<sup>36</sup>.



**Figure 5.**  $T_m$  versus  $\lambda$  and  $\lambda_{local}$  for NR (diamond symbols), F<sub>20</sub>NR (ring symbols), F<sub>50</sub>NR (triangle symbols). The lines are the prediction of  $T_m$  from equation 8 and for NR (solid line), F<sub>20</sub>NR (dotted line) and F<sub>50</sub>NR (dashed-dotted line). The error bar is equal to 10°C for  $T_m$  at fixed  $\lambda$  and 0.3 for  $\lambda_m$  at RT and 0.3A for  $\lambda_{m,local}$  at RT (with A the amplification factor from the Nielsen correction).

To check this scenario, the sample of this test is now re-crystallized during cooling at same stretching ratio (**figure 6**). The crystallization of the first chains involved in SIC is  $T_c = 110^\circ\text{C}$  which is logically found lower than the melting temperature  $T_m = 120^\circ\text{C}$  (due to the kinetics character of the nucleation process, so-called supercooling). However, given the large cooling time as compared to stretching one, see insert in **figure 6**, CI should have been above 10% at the end of the cooling. The final value 5.7% is much lower than expected. This supports the above assumption of a potential degradation of the network chains involved in SIC.

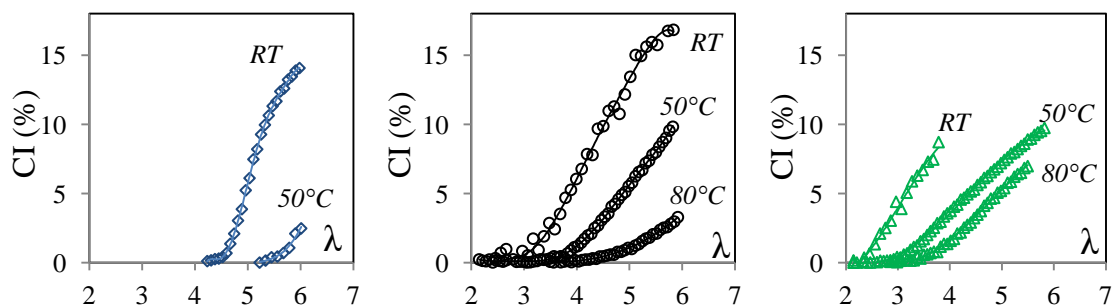


**Figure 6.** Re-crystallization after complete melting in the deformed state for  $F_{20}NR$  sample stretched at  $\lambda = 4.4$ .

## 3.2. Effect of the temperature on SIC

### 3.2.1. Experimental results

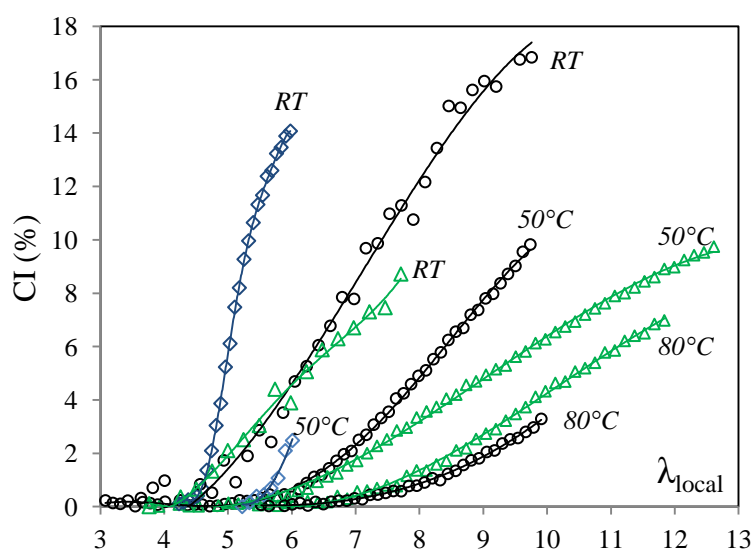
Filled and unfilled rubbers are stretched at same strain rate as the above experiments ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) but at various temperatures (RT,  $50^\circ\text{C}$  and  $80^\circ\text{C}$ ). CI is plotted on **figure 7** as a function of  $\lambda$ . Because of a limitation of the maximum stretching ratio allowed by the experimental device,  $\lambda_c$  for NR sample stretched at  $80^\circ\text{C}$  was only estimated from mechanical response measured during ex-situ experiments, and found around 5.9. For all samples, the effect of temperature on SIC is twofold: the onset  $\lambda_c$  is increased and the slope  $dCI/d\lambda$  slightly decreases. These trends were also observed by Rault and al. on very similar materials <sup>2</sup>.



**Figure 7.** CI versus  $\lambda$  during stretching at slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and various temperatures for NR sample (diamond symbols),  $F_{20}NR$  (ring symbols) and  $F_{50}NR$  (triangle symbols).

CI is plotted on **figure 8** as a function of the local stretching ratio using the Nielsen correction. Because the amplification factor  $A$  was chosen in order to correspond to the experimental  $A_X$  factor measured at RT, local SIC onsets are the same at this temperature. It is interesting to note now that at higher temperatures (50°C and 80°C), similar local SIC onsets are also obtained between filled and unfilled samples. This supports the choice of this correction factor.

Above  $\lambda_c$  at RT, the slope  $dCI/d\lambda_{local}$  decreases with the quantity of fillers for tests. This trend was also observed in the work of Chenal et al. <sup>1</sup> in which same strain amplification factor was applied. This is likely explained by a limitation of the crystallite growth in filled rubber (cf. **figure 2**). Same trend is observed at 50°C, but not at 80°C. We have no explanation for this difference.



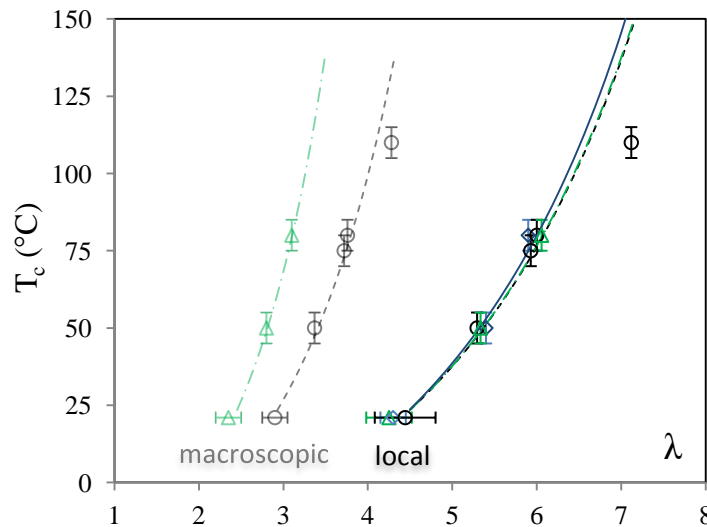
**Figure 8.** CI versus  $\lambda_{local}$  for NR sample (diamond symbols), F<sub>20</sub>NR (ring symbols) and F<sub>50</sub>NR (triangle symbols) stretched at slow strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and various temperatures.

### 3.2.2. Crystallization temperature versus macroscopic and local stretching ratio

Crystallization occurs when the energy barrier of nucleation  $\Delta\phi^*$  is low enough to allow the creation of a stable nucleus. This is done by increasing the stretching ratio or decreasing the temperature. For experiments performed with the same strain rate, it can be assumed that a temperature increase, which would lead to an increase of the energy barrier, must be compensated by an increase of the stretching ratio. In other words, changing the testing temperature is equivalent to changing the onset  $\lambda_c$ . Within these assumptions, an estimate of  $T_c$  was given in a previous work <sup>30</sup>:

$$T_c = \frac{T_{m,\infty} \left( 1 - \frac{1}{\Delta H_m} \sqrt{\frac{32\sigma_l^2 \sigma_e}{\Delta\phi^*}} \right)}{1 - \frac{\nu_{local} RT_{m,\infty}}{2\Delta H_m} \left( \lambda_{c,local}^2 + \frac{2}{\lambda_{c,local}} - 3 \right)} \quad (9)$$

From equation 9 at RT, the values of the energy barrier  $\Delta\phi^*$  can be calculated. Assuming that this energy barrier does not depend on temperature in the temperature range studied,  $T_c$  can be estimated as a function of  $\lambda$  and  $\lambda_{local}$  (**figure 9**). Recalling that  $\nu_{local}$  is found similar for all samples and that  $\lambda_{c,local}$  is assumed identical at RT ( $A = A_x$ ), equation 10 predicts that the temperature of crystallization remains the same between filled and unfilled rubbers, for a given local stretching ratio. In order to provide a comparison, the values of  $T_c$  extracted from the above experiments (**figure 7** and **figure 8**) are added. The prediction from equation 9 is satisfactory at stretching ratio and temperature low enough to avoid any degradation of the network chains involved in SIC. Indeed, due to this degradation, the experimental temperature of crystallization measured for the filled sample, submitted to large stretching ( $\lambda_{local} = 7.1$ ) and heating at  $T_m = 120^\circ\text{C}$ , is found equal to  $110^\circ\text{C}$  (**figure 6**) which is much lower than the predicted value ( $146^\circ\text{C}$ ).



**Figure 9.**  $T_c$  versus  $\lambda$  and  $\lambda_{local}$  for NR (diamond symbols),  $F_{20}\text{NR}$  (ring symbols),  $F_{50}\text{NR}$  (triangle symbols). The lines are the prediction of  $T_c$  from equation 9 for NR (solid line),  $F_{20}\text{NR}$  (dotted line) and  $F_{50}\text{NR}$  sample (dashed-dotted line). The error bar is equal to  $10^\circ\text{C}$  for  $T_c$  at fixed  $\lambda$  and 0.3 for  $\lambda_c$  at RT and 0.3A for  $\lambda_{c,local}$  at RT (with A the amplification factor from the Nielsen correction).

### 3.3. Effect of strain rate on SIC

NR and  $F_{50}\text{NR}$  samples are now stretched during dynamic tests thanks to a new experimental device functioning on the principle of the stroboscopic acquisition (refer to materials and experiments' section). Samples are first rapidly pre-stretched at  $\lambda_a$  and then relaxed during five minutes. They are then dynamically deformed around  $\lambda_a$

with an amplitude  $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$  equal to 1.8 in unfilled samples. Macroscopic amplitudes for filled samples were chosen in order to have comparable local amplitudes (calculated with the Nielsen correction) to the ones in unfilled samples (**figure 10**).  $\lambda_{a,local} = 3.9$  for the first series of test and  $\lambda_{a,local} = 4.7$  for the second series of tests. For the first series (**figure 10a**), pre-stretching is low enough to have  $\lambda_{\min} \leq \lambda_m$  at RT. For the second series,  $\lambda_{\min} > \lambda_m$  at RT (**figure 10b**). The frequency of dynamic cycles varies from 2 Hz to 80 Hz. The corresponding ‘local’ strain rates (strain rate of the rubbery matrix) calculated using the Nielsen correction is similar to the macroscopic strain rates and extend from  $7 \text{ s}^{-1}$  (2 Hz) to  $270 \text{ s}^{-1}$  (80 Hz).

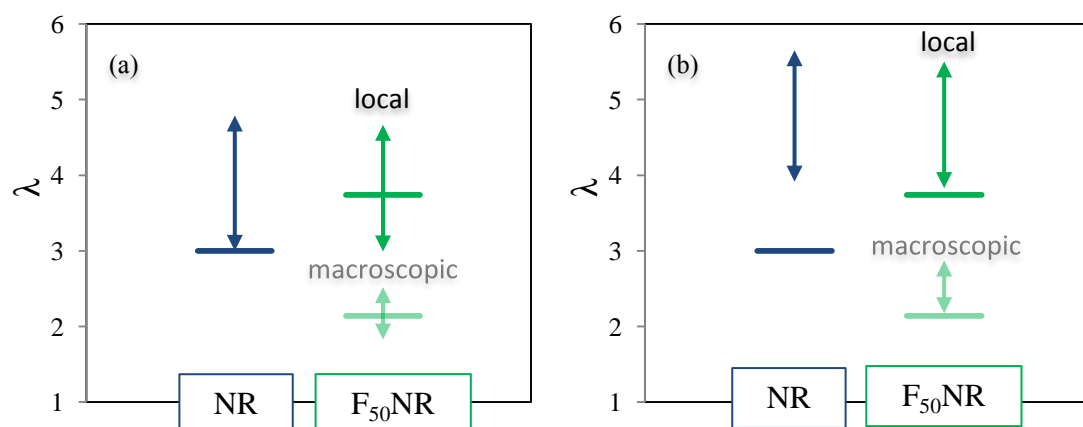
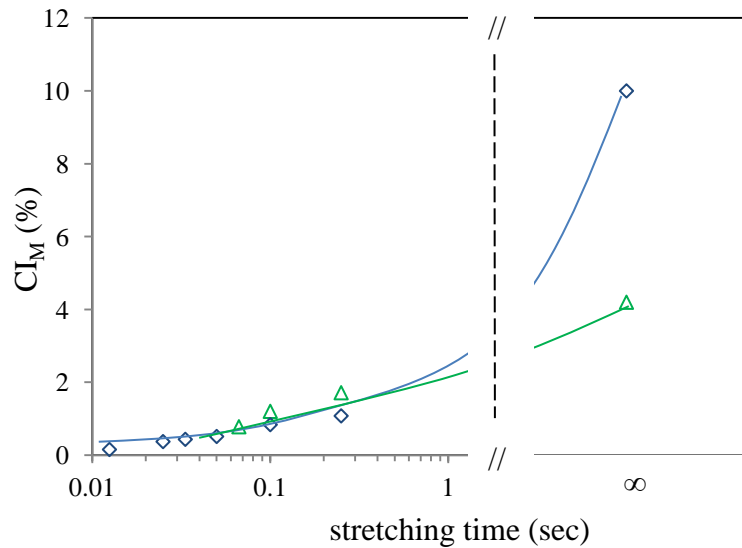


Figure 10. (a) Dynamic tests performed with  $\lambda_{\min} \leq \lambda_m$  at RT (b) Dynamic tests performed with  $\lambda_{\min} > \lambda_m$  at RT. The values of the melting stretching ratios at RT are given in horizontal lines on each figure. Arrows indicate the dynamic amplitudes of the tests.

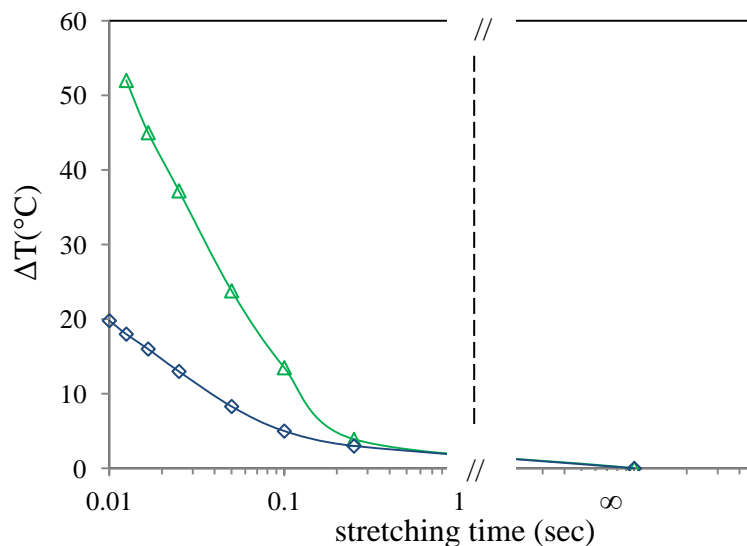
For the first series of tests (**figure 10a**), because  $\lambda_{\min} \leq \lambda_m$  at RT, CI at  $\lambda_{\min}$  ( $CI_m$ ) is equal to zero. The evolution of CI at  $\lambda_{\max}$  ( $CI_M$ ) is plotted on **figure 11** as a function of the stretching time (half-time of the cycle). CI values reached at  $\lambda = \lambda_{\min} = 3$  during the unloading phase of the cyclic test at RT and slow strain rate (**figure 1**) are added. These values are assumed to be reached for an infinite stretching time. It is known that SIC characteristic time is strongly accelerated when the stretching ratio is increased<sup>11, 15</sup>. Because of the fast strain rates studied as compared to previous experiments, CI is weak in both filled and unfilled rubbers. This is also due to a delay of crystallization because of the high strain rates but also self-heating which probably occurs in such drastic conditions of solicitations. This is more extensively discussed for the second series of test.





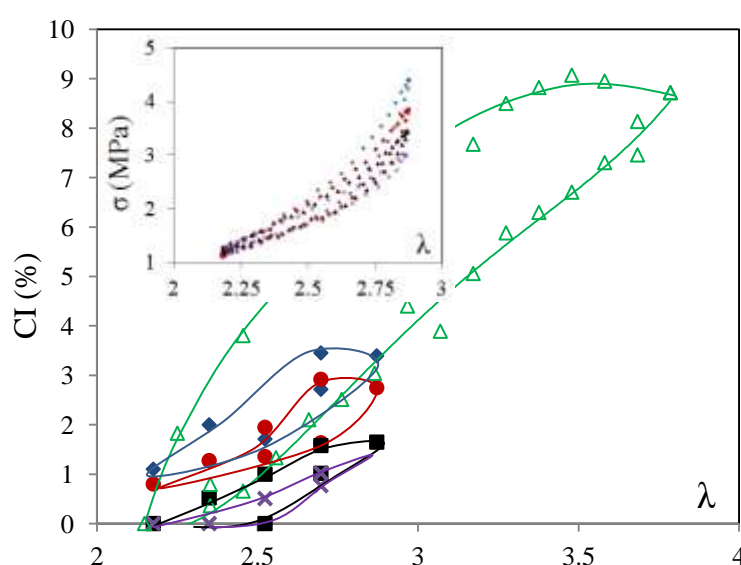
**Figure 11.** CI at  $\lambda_{\max}(CI_M)$  versus stretching time for the first series of experiments.  $CI_M$  measured during the unloading phase of the cycle at slow strain rate is added (equilibrium state). Diamond and triangle symbols are for NR and  $F_{50}NR$  samples respectively.

Self-heating is estimated by the difference  $\Delta T$  between surface temperature of the sample and RT. It is evaluated for the second series of tests (**figure 10b**) and plotted versus stretching time in **figure 12**. Self-heating increases with frequency (i.e. decreases with stretching time) in both filled and unfilled samples due to viscoelastic dissipations. Friction between the rubbery matrix and carbon black particles involves supplementary dissipation, leading to much higher self-heating.



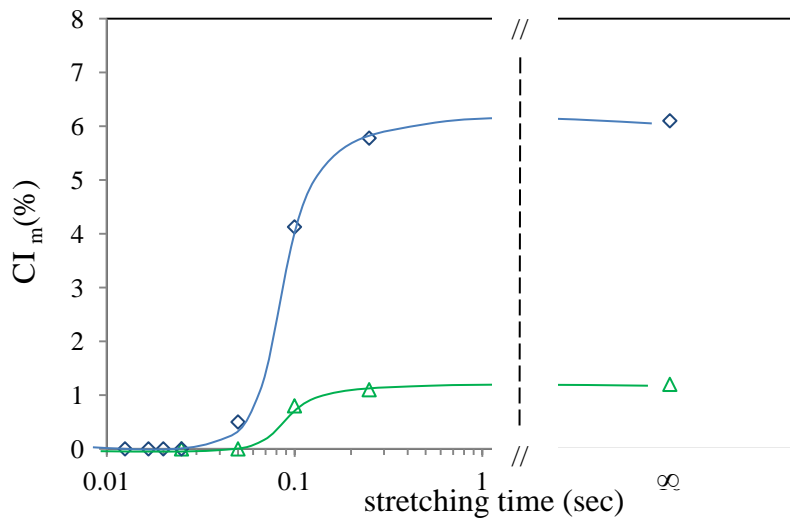
**Figure 12.** Self-heating of NR sample (diamond symbols) and  $F_{50}NR$  sample (triangle symbols) versus stretching time for the second series of experiments.

The evolution of CI for filled sample of this second series of tests is analyzed during the whole cycle for various frequencies (**figure 13**). Same curves for unfilled sample can be found in a previous study <sup>37</sup>. The CI curve at slow strain rate (**figure 1**) is recalled. CI decreases with frequency for a given stretching ratio, and a weak hysteresis is observed whatever the frequency. The mechanical response during dynamic test is presented in insert. In order to eliminate the entropic effects due to self-heating, stress is corrected from the ratio  $RT/(RT + \Delta T)$ . Concomitantly to CI decrease, stress at the maximum stretching of the cycle also strongly decreases when frequency increases. This shows that the well-known hardening effect of SIC in filled rubber, which is usually mentioned for tests performed at slow strain rate, is also observed in dynamic conditions.



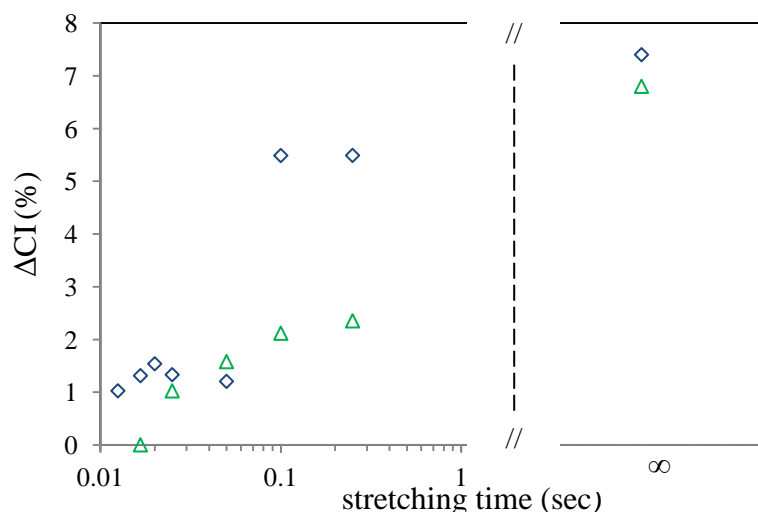
**Figure 13.** CI versus  $\lambda$  during dynamic tests of F<sub>50</sub>NR samples at various frequencies: 2 Hz (diamond symbols), 5 Hz (ring symbols), 10 Hz (square symbols) and 20 Hz (cross symbols). CI versus  $\lambda$  during stretching at slow strain rate ( $4.2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ) and RT is recalled (triangle symbols). Stress-strain curves during same dynamic cycles are given in insert.

CI at  $\lambda_{\min}$  ( $CI_m$ ) is now plotted as a function of the stretching time in **figure 14** for this series of tests. We recall that  $\lambda_{\min}$  is higher than  $\lambda_m$  measured during cycle performed at slow strain rate and RT. This means that CI at  $\lambda_{\min}$  should not be equal to zero for the lowest frequency as shown in the previous figure. CI value at  $\lambda = \lambda_{\min}$  reached during the unloading phase of the cyclic test at RT and slow strain rate (**figure 1**) are added. As for the first series of test, these values are assumed to be reached for an infinite stretching time.  $CI_m$  is unchanged between 250 msec (2 Hz) and infinite stretching time. However it strongly decreases for stretching times below 250 msec (frequency above 2 Hz) and disappears at 25 msec and 50 msec in unfilled and filled samples respectively. Assuming that the melting is only temperature but not strain rate dependent, the decrease of CI at  $\lambda_{\min}$  is likely due to self-heating. The fact that  $CI_m$  disappears at higher stretching time in filled sample (lower frequency) is explained by a stronger self-heating (**figure 12**) and a higher local melting stretching ratio  $\lambda_{\text{mlocal}}$  (**figure 5**).



**Figure 14.** CI at  $\lambda_{\min}$  ( $CI_m$ ) versus the stretching time for the second series of experiments.  $CI_m$  measured during the unloading phase of the cycle at slow strain rate is added (equilibrium state). Diamond and triangle symbols are for NR and  $F_{50}$ NR samples respectively.

Variations of CI involved in dynamic cycles ( $\Delta CI$ ) for the second series of experiments are presented on **figure 15**. The  $\Delta CI$  values measured during unloading of the cyclic test performed at slow strain rate and RT (**figure 1**) are added. CI is still higher in NR sample whatever the stretching time. Besides, at a given local stretching ratio, CI is always higher in unfilled sample as compared to filled one (cf. **figure 8**). This is explained by the higher ability of the unfilled sample to crystallize at a given local stretching ratio (cf. **figure 8**) as evidenced in low strain rate experiments.



**Figure 15.**  $\Delta CI$  as a function of the stretching time for the second series of experiments (highest pre-stretching).  $\Delta CI$  measured during the unloading phase of the cycle at slow strain rate is added (equilibrium state). Diamond and triangle symbols are for NR and  $F_{50}$ NR samples respectively.

## 4. Conclusion

Strain induced crystallization was studied in filled and unfilled natural rubbers through in situ WAXS experiments performed during cycles at slow strain rate ( $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and for the first time during dynamic tests at high strain rates ( $\sim 10\text{-}100 \text{ s}^{-1}$ ). These experiments were strongly supported by a thermodynamic description taking into account parameters such as the 'local' network density of the chains involved in SIC and the crystallite sizes measured by WAXS. From this combined experimental and theoretical approach, we first estimated the 'local' network density of the chains involved in the incipient crystallites. This one was found around  $4 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$  for all samples (filled and unfilled). Within this value and applying the appropriate strain amplification factor due to the presence of fillers, the local melting stretching ratio was found to increase when the filler amount increases. This was observed for a large range of temperature [RT, 110°C]. This result suggests that the thermal stability of strain induced crystallites in filled samples is lower than in unfilled one, which is likely explained by a reduction of the crystallites size due to the presence of fillers, as shown experimentally.

The local SIC onset was found similar between both filled and unfilled samples for experiments performed in large temperature range [RT, 80°C]. We also evidenced that in filled samples submitted to high conditions, i.e. high local stretching ratio ( $\lambda_{\text{local}} \sim 7$ ) and high temperature ( $T = 120^\circ\text{C}$ ), the ability to crystallize under strain is strongly reduced due to a probable degradation of the chains involved in SIC under these severe loading conditions.

In situ WAXS experiments performed at high strain rates thanks to a recent homemade machine enabled measuring the evolution of the crystallinity index (CI) for very short stretching times (decade of milliseconds). We observed that in this range of times, for a given local stretching ratio, the CI measured was found higher in unfilled samples, which is consistent with results of classical tests performed at slow strain rates ( $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Moreover, strong self-heating allowed explaining the decrease of CI at the minimum stretching ratio reached during the cycles in filled and unfilled samples when the frequency increases.

## 5. References

1. J. M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy and Y. Bomal, *Polymer* **48** (23), 6893-6901 (2007).
2. J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein and P. A. Albouy, *Macromolecules* **39** (24), 8356-8368 (2006).
3. W. F. Reichert, D. Göritz and E. J. Duschl, *Polymer* **34** (6), 1216-1221 (1993).
4. G. Kraus, *Rubber Chem. Technol.* **51** (2), 297-321 (1978).
5. S. Poompradub, M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *J. Appl. Phys.* **97** (10) (2005).
6. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (24), 9093-9099 (2003).
7. L. Bokobza, *Macromol. Mater. Eng.* **289** (7), 607-621 (2004).
8. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.* **10** (1), 97-8 (1966).
9. E. Guth and O. Gold, *Physical Review* **53** (322) (1938).

10. S. Beurrot-Borgarino, Thesis, Ecole Centrale de Nantes-ECN, Nantes, France 2012.
11. K. Bruning, K. Schneider, S. V. Roth and G. Heinrich, *Macromolecules* **45** (19), 7914-7919 (2012).
12. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11** (11), 521-526 (1943).
13. G. R. Mitchell, *Polymer* **25** (11), 1562-1572 (1984).
14. S. Trabelsi, Thesis, Orsay, France (2002).
15. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, J. Ferreira, E. Munch and C. Rochas, *Polymer* **53** (13), 2540-2543 (2012).
16. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier and E. Munch. Article à soumettre (Chapitre 9 du présent manuscrit).
17. R. Pérez-Aparicio, M. Schiewek, J. L. Valentin, H. Schneider, D. R. Long, M. Saphiannikova, P. Sotta, K. Saalwächter and M. Ott, *Macromolecules* **46** (14), 5549-5560 (2013).
18. F. Bueche, *J. Appl. Polym. Sci.* **5** (15), 271-281 (1961).
19. Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka and S. Kohjiya, *Macromolecules* **41** (15), 5876-5884 (2008).
20. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
21. M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **37** (9), 3299-3309 (2004).
22. M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Murakami, S. Poompradub, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Rubber Chem. Technol.* **77** (4), 711-723 (2004).
23. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (20), 7624-7639 (2003).
24. S. Dupres, D. R. Long, P.-A. Albouy and P. Sotta, *Macromolecules* **42** (7), 2634-2644 (2009).
25. J. Marchal, Thesis, Université Paris Sud-Paris XI, France, 2006.
26. S. Dupres, Thesis, Université Paris Sud-Paris XI, France, 2006.
27. P. Rublon, Thesis, Ecole centrale de Nantes-ECN, France, 2013.
28. L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*. (Wiley. com, 2005).
29. W. R. Krigbaum and R. J. Roe, *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **2** (10P), 4391-4414 (1964).
30. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, R. Laghmach, C. Gauthier. T Biben and E. Munch. Submitted to *Polymer* (Chapitre 4 du présent manuscrit).
31. H. G. Kim and Mandelkern, L., *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* **10** (6), 1125-1133 (1972).
32. E. N. Dalal, K. D. Taylor and P. J. Phillips, *Polymer* **24** (12), 1623-1630 (1983).
33. D. E. Hanson, M. Hawley, R. Houlton, K. Chitanvis, P. Rae, E. B. Orler and D. A. Wroblewski, *Polymer* **46** (24), 10989-10995 (2005).
34. R. Houwink, *Rubber Chem. Technol.* **29** (3), 888-893 (1956).
35. J. Diani, B. Fayolle and P. Gilormini, *Eur. Polym. J.* **45** (3), 601-612 (2009).
36. R. Fraser, T. Macrae, A. Miller and R. d. Rowlands, *Journal of Applied Crystallography* **9** (2), 81-94 (1976).
37. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, J Ferreira, E. Munch and D Thiaudière. Submitted to *Polymer* (Chapitre 8 du présent manuscrit).

---

# 11.

## *Convergent abilities of natural and synthetic polyisoprene to crystallize at high strain rate*

---

Ce chapitre porte sur l'étude comparative de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel (NR - 99.9% cis) et synthétique (IR - 98.6% cis). En premier lieu, la SIC est étudiée lors d'une traction lente ( $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) à température ambiante. On se place ainsi dans des conditions d'essai proches des conditions quasi-statiques telles que définies dans le chapitre 3. Dans de telles conditions, la déformation nécessaire pour observer le phénomène de SIC est plus élevée dans le cas de l'IR et le taux de cristallinité final est plus faible à une déformation donnée. De plus, lors d'un refroidissement à partir de l'état déformé ( $\lambda = 6$ ), la cristallisation de l'IR survient à une température plus basse. Cette plus faible aptitude à cristalliser du caoutchouc synthétique, déjà établie dans la littérature, est généralement attribuée à des différences de microstructure telles qu'une moins bonne stéréorégularité des segments de chaîne ou encore à la présence de ramifications le long de la chaîne principale. Il est en effet peu probable qu'une différence de densité de chaînes actives puisse expliquer ces différences d'aptitude à cristalliser. En effet, la densité moyenne des chaînes actives mesurée par gonflement est identique pour nos deux matériaux. De plus, grâce à l'approche thermodynamique déjà présentée dans les chapitres précédents, le calcul de la densité de chaînes impliquées dans la formation des premières cristallites ( $\nu_1$ ) conduit à des valeurs très proches pour les deux matériaux.

Partant de ce constat, il nous a paru intéressant d'élargir la comparaison de ces deux polymères dans le domaine des hautes vitesses de sollicitation. La question posée est de savoir si les différences observées entre NR et IR sont aussi fortes lorsque le processus de cristallisation s'effectue à de grandes vitesses de déformation. A cette fin, le dispositif de traction dynamique in situ développé dans la thèse est mis à profit. Des échantillons de NR et IR sont pré-déformés à  $\lambda_a = 4.8$  à température ambiante puis cyclés à des fréquences allant de 2 Hz à 80 Hz autour de cette déformation avec une amplitude crête à crête  $\Delta\lambda = 1.8$ . Pour des temps inférieurs ou égaux à 50msec, la cristallinité mesurée au maximum de déformation ( $\lambda = 5.7$ ) est similaire pour les deux matériaux. Ce résultat est confirmé par des essais mécaniques de traction monotone montrant une convergence des déformations de début de cristallisation ( $\lambda_c$ ) des deux matériaux aux hautes vitesses. Lorsque la cristallisation est repoussée aux grandes déformations en raison d'une vitesse de sollicitation trop élevée, la nucléation est

alors associée à une énergie de déformation importante. Cette énergie est identique entre les deux matériaux puisque leur densité calculée  $\nu_1$  est identique, masquant ainsi les différences microstructurales entre les matériaux. L'autoéchauffement intervenant lors des cycles dynamiques tend également à uniformiser l'aptitude de ces deux matériaux à cristalliser sous tension. Cela est confirmé par des essais mécaniques complémentaires montrant qu'une augmentation de la température d'essai au dessus de l'ambiante tend à atténuer les différences entre les déformations de début de cristallisation de nos deux matériaux.

# Chapitre 11. Convergent abilities of natural and synthetic polyisoprene to crystallize at high strain rate

Nicolas Candau <sup>a,b</sup>, Laurent Chazeau <sup>a,b</sup>, Jean-Marc Chenal <sup>a,b</sup>, Catherine Gauthier <sup>c</sup>, Etienne Munch <sup>c</sup>

Submitted to *Macromolecules*

<sup>a</sup>*Université de Lyon, CNRS*

<sup>b</sup>*MATEIS, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, France*

<sup>c</sup>*Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de technologies, 63040 Clermont Ferrand Cedex 9, France*

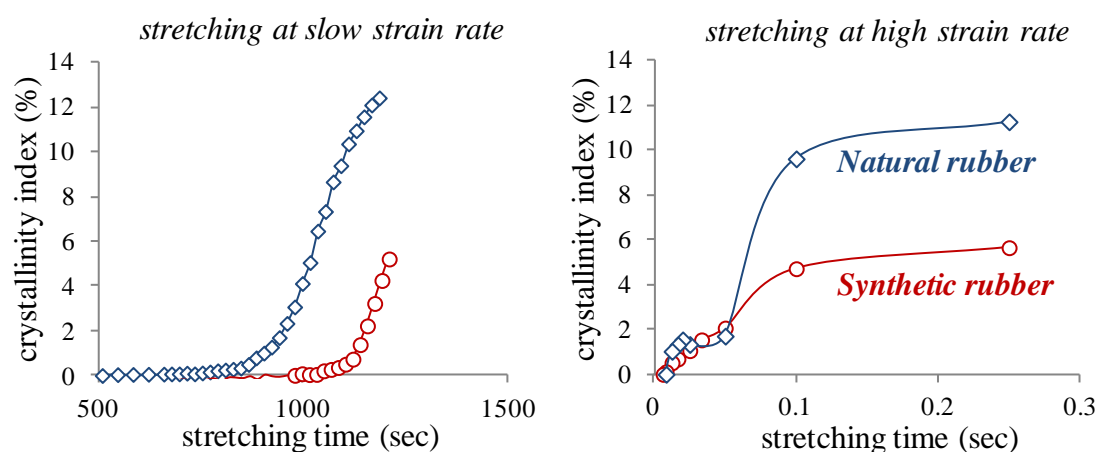
## Table of Contents

Abstract.....	272
1. Introduction.....	273
2. Materials and Experiments.....	274
2.1. Materials.....	274
2.2. Mechanical characterization.....	274
2.3. In situ WAXS in quasi-static conditions.....	274
2.4. In situ WAXS in dynamic conditions.....	275
3. Results and discussion.....	276
3.1. Melting of strain induced crystallites in natural and synthetic rubbers.....	276
3.1.1. <i>Experimental results</i> .....	276
3.1.2. <i>Thermodynamic considerations</i> .....	277
3.2. SIC kinetics in natural and synthetic rubbers.....	279
3.2.1. <i>Monotonic stretching</i> .....	279
3.2.2. <i>Hoffman-Lauritzen theory</i> .....	281
3.2.3. <i>Dynamic stretching at high strain rates</i> .....	284
4. Conclusion.....	286
5. Acknowledgements.....	287
6. Appendix.....	287
7. References.....	288



8. Résultats complémentaires.....	290
8.1. Distribution des populations dans le NR et l'IR .....	290
8.2. Reconstruction des courbes CI(t) .....	291
8.2.1. Hypothèses pour la reconstruction des courbes CI(t).....	291
8.2.2. Méthodologie .....	291
8.3.1. Effet de la déformation.....	293
8.3.2. Effet de la température.....	293
8.4. Conclusion.....	295

## Abstract



Strain induced crystallization (SIC) of a natural rubber (NR) and a linear synthetic rubber (IR) with a high amount of cis 1,4 units (98.6%) are studied thanks to in situ wide angle X-rays (WAXS) experiments at room temperature on a large range of strain rate. During stretching at low strain rate ( $4.2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ), SIC of IR takes place at larger stretching ratio and crystallinity reaches lower values than SIC of NR, while the crosslink density of the chains involved in the crystallization is the same. This low ability for crystallization is attributed to the presence of ramifications along the backbone of the synthetic rubber and to its lower stereoregularity. Conversely, dynamic experiments performed at high strain rates ( $10^1/10^2 \text{s}^{-1}$ ) show a similar ability to crystallize for both materials. This unexpected result is confirmed by monotonic tensile tests performed at room temperature in a large range of strain rates. The reason is that extension of the chains appears to play a predominant role compared to microstructure defects when strain rate is high, since crystallites nucleation is forced to occur at larger stretching ratio.

## 1. Introduction

Natural rubber (NR) and Isoprene rubber (IR) are mainly made up of cis (1,4) polyisoprene. In spite of their very similar chemical composition, results found in literature demonstrate that vulcanized IR exhibits lower mechanical properties (tensile strength and tearing resistance) than vulcanized NR<sup>1, 2</sup>. Besides, data extracted from in situ WAXS tensile tests indicate that NR and IR also display different ability to crystallize under strain<sup>3-5</sup>. For instance, when tensile tests are performed at slow strain rate (lower than  $10^{-2}$  s<sup>-1</sup>), the stretching ratio at SIC onset in IR compared to NR increases in amount varying from 0.5<sup>6</sup> to 1<sup>4</sup>.

In literature, this difference in SIC behavior between NR and IR find several explanations. Low stereoregularity of the synthetic polyisoprene chains potentially hinders SIC in IR<sup>1, 4</sup>. The presence of branching along the synthetic polymer backbone could also impede SIC by limiting the crystal growth<sup>7</sup>. NR also contains non-rubber components such as inorganic substances, proteins, phospholipids, carbohydrates and fatty acids. The pseudo end-linked network they promote, might be also a cause of the peculiar ability of uncrosslinked NR to crystallize under strain<sup>8, 9</sup>. Such explanation is however more controversial, Kohjiya et al. having for instance demonstrated that stearic acid has almost no influence in NR and IR SIC at room temperature<sup>10</sup>.

These explanation proposed so far in literature to explain the difference of SIC of natural and synthetic rubber are rather related to microstructure defects and are based on analysis of data obtained at relatively slow strain rate. Only few results have been reported on IR SIC at high strain rate (i.e. close to conditions of solicitation in pneumatic tire). In literature, the experiments reported so far to give access to SIC kinetics on NR and IR were performed at a fixed stretching ratio<sup>11, 12</sup>. They found that SIC kinetics is faster in NR than in IR, whatever the stretching ratio. Nevertheless, no data exists on cyclic or tensile test at high strain rate.

Thus, the aim of this study is to compare SIC of an NR and of an IR (containing 98.6% of cis 1,4 units) thanks to thermal and mechanical analysis of monotonic tensile tests performed on 6 decades of strain rates, and to in situ WAXS experiments performed during cyclic tensile in the frequency domain [2-80 Hz] with a specific homemade machine recently developed in our laboratory. Prior to this, knowledge of SIC behavior of IR and NR in usual conditions is deepened by various experiments performed at relatively slow strain rate ( $\sim 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>). The unique data set presented in this paper shows that NR and IR samples exhibit very similar ability to crystallize at high strain rates. We finally propose an interpretation of these unexpected results using a thermodynamic approach based on the Hoffman-Lauritzen theory.

## 2. Materials and Experiments

### 2.1. Materials

The samples composition is the following: NR rubber gum (Technically Specified Rubber TSR20) or IR gum provided by Michelin Tire Company, stearic acid (2 phr, i.e. 2 g per 100 g of rubber), ZnO (1.5 phr), 6PPD (3 phr), CBS (1.9 phr) and sulfur (1.2 phr). The material has been processed following the Rauline patent <sup>13</sup>. First, the gum is introduced in an internal mixer and sheared for 2 min at 60°C. Then, the vulcanization recipe is added and the mix is sheared for 5 min. The material is afterward sheared in an open mill for five minutes at 60°C. Sample sheets are then obtained by hot pressing at 170°C during 13 min. Dumbbell-shaped samples, with a 6 mm gauge length ( $l_0$ ) and 0.8 mm thickness, are machined. The number density of the elastically effective subchains (so-called hereafter average network chain density  $\nu$ ) was estimated from the swelling ratio in toluene and from the Flory – Rehner equation <sup>14</sup> and found equal to  $1.4 \times 10^{-4}$  mol.cm<sup>-3</sup>. This density is tuned so that (i) it promotes the development of strain induced crystallization <sup>15</sup> and (ii) it is high enough to avoid an inverse yield effect <sup>16</sup>. In order to avoid microstructure modification during the different mechanical tests, i.e. an uncontrolled Mullins effect, the samples are stretched four times up to stretching ratio ( $\lambda = 7$ ) higher than the maximum stretching ratio reached during the in situ cyclic tests ( $\lambda = 6$ ).

### 2.2. Mechanical characterization

The EPLEXOR® 500 N of Gabo Qualimeter society (Ahlden, Germany) is used in order to carry out mechanical characterization at different temperatures. Mechanical tests consist of a monotonic stretching at various strain rates, from  $5.6 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup> to  $1.1 \times 10^{-1}$  s<sup>-1</sup> and from the relaxed state up to the maximum stretching ratio  $\lambda = 6$ . Before each tensile test, a soak time of five minutes guarantees that the desired temperature (from -40°C to 80°C), obtained by air circulation, is homogeneous in the oven. The test carried out at the lowest strain rate is stopped at an early stage ( $\lambda$  around 5) because the time reaches the limitations of the experimental set up. To perform experiments at highest strain rates, ranging from  $1.1 \times 10^{-1}$  s<sup>-1</sup> to  $2.8 \times 10^1$  s<sup>-1</sup>, mechanical characterization is carried out thanks to an MTS tensile test machine. For all the mechanical tests, the tensile force is converted into nominal stress  $\sigma = F/S_0$ . Stress is then plotted as a function of the nominal stretching ratio  $\lambda = l/l_0$ .  $\lambda$  is accurately measured by means of videoextensometry.

When NR or IR crystallizes, its stress strain curves exhibits a relaxation followed by a stress hardening. This is better visualized by plotting the tangent modulus  $E_t$ , defined as the derivative  $d\sigma/d\lambda$ , as a function of  $\lambda$ . It has been widely shown in literature that the stretching ratio at the beginning of the mechanical relaxation gives a good estimate of the crystallization onset  $\lambda_c$  <sup>16-19</sup>. Hence  $\lambda_c$  will be estimated as the stretching ratio at which  $dE_t/d\lambda$  is equal to zero.

### 2.3. In situ WAXS in quasi-static conditions

The in situ WAXS experiments are carried out on the D2AM beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The X-ray wavelength is 1.54 Å. Tests are performed in a temperature-controlled chamber, which enables to submit the samples to more or less complex thermo-mechanical history. The following tests are performed: (i) stretching at a constant strain rate ( $4.2 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>) and heating in the deformed state, (ii) stretching after pre-heating (from room temperature to 80°C), (iii) thermal cooling in the deformed state after stretching at high temperature (above room temperature). Cooling rate is measured but not controlled. It can be roughly estimated equal to 2°C. min<sup>-1</sup>.

The two-dimensional (2D) WAXS patterns are recorded by a CCD camera (Princeton Instrument). The beam size is small enough ( $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ) to avoid superimposition with the scattered signal. The background, (i.e. air scattering and direct beam intensities) is properly measured in absence of any sample. It can then be subtracted to the total intensity scattered in the presence of the rubber sample. The corrected scattering intensity is finally normalized by the thickness and the absorption of the sample. Each scattering pattern is integrated azimuthally. The deconvolution of the curve  $I=f(2\theta)$  enables the extraction of the intensity at the peak top and the width at half height of each crystalline peak and the intensity at the peak top of the amorphous phase. The crystallinity index CI is then determined as follows <sup>20</sup>:

$$CI = \frac{I_{a0} - I_{a\lambda}}{I_{a0}} \quad (1)$$

where  $I_{a0}$  and  $I_{a\lambda}$  are the intensity of the amorphous phase at the peak top in the unstretched state and the stretched state, respectively. The average crystallite sizes  $L_{hkl}$  ( $L_{200}$ ,  $L_{102}$  and  $L_{002}$ ) in the direction normal to the (hkl) planes, are estimated from the Scherrer equation:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda_w}{\beta_{1/2}\cos\theta} \quad (2)$$

where  $\lambda_w$  is the wavelength and  $\theta$  is the Bragg angle. In this study, each crystalline peak is fitted with a Lorentzian function in which the width at half-height is  $\beta_{1/2}$ . According to the parameters chosen for the fit of the experimental peak, the K value is 0.64 <sup>21</sup>. In order to measure the average crystallite size in the stretching direction  $L_{002}$  ( $c_1$ ), the tensile test machine is tilted by an angle around  $10^\circ$ . In a previous paper <sup>22</sup> an empiric relationship between the crystallites lateral sizes has been established:  $b_1 \sim a_1/3$  with  $L_{200} = a_1$  and  $L_{020} = b_1$ . The  $b_1$  value is deduced from the measurement of  $L_{120}$ . Given that the angle between the plans (120) and (020) is equal to  $19^\circ$ ,  $b_1$  ( $L_{020}$ ) is equal to  $0.94L_{120}$ . The average volume of the crystallites is then defined by  $V = 0.94L_{120}L_{200}L_{002}$  and is therefore proportional to  $L_{200}^2$ .

## 2.4. In situ WAXS in dynamic conditions

A specifically dedicated apparatus was developed in order to perform WAXS measurements during high velocity cyclic tensile tests with large amplitude and high frequencies (up to 80 Hz) <sup>23</sup>. Thanks to a stroboscopic acquisition, the diffraction pattern is not averaged over the whole cycle, but is acquired at a chosen stretching ratio. In addition, the temperature increase of the material, which can be significant at high frequencies and large amplitude, is also estimated during the test thanks to the measurement of the sample surface temperature with an Infra-Red pyrometer (CTLF-CF3-C3) of Microepsilon (Saint Germain en Laye, France).

The stroboscopic acquisition of the WAXS pattern at the chosen stretching ratio is made so that the time of exposure is  $1/44^{\text{th}}$  of the time for a complete cycle. This means that a 1s exposure time at given elongation needs an acquisition over 44 cycles. The device enables to dynamically stretch the samples over a fixed amplitude  $\Delta\lambda$  ranging from 0 to several hundred percent, around an average pre-stretch  $\lambda_a$  fixed at the beginning of the experiment. The testing procedure is the following: at first, the sample is stretched (in 1 s) at a fixed pre-stretch  $\lambda_a$ , then, after 5 minutes, dynamic deformation of amplitude  $\Delta\lambda$  is started at a given frequency. Acquisition (at  $\lambda_{\min}$ ,  $\lambda_{\max}$  and six intermediate stretching ratios, thanks to the stroboscope) is then performed after one minute, during 220 s.

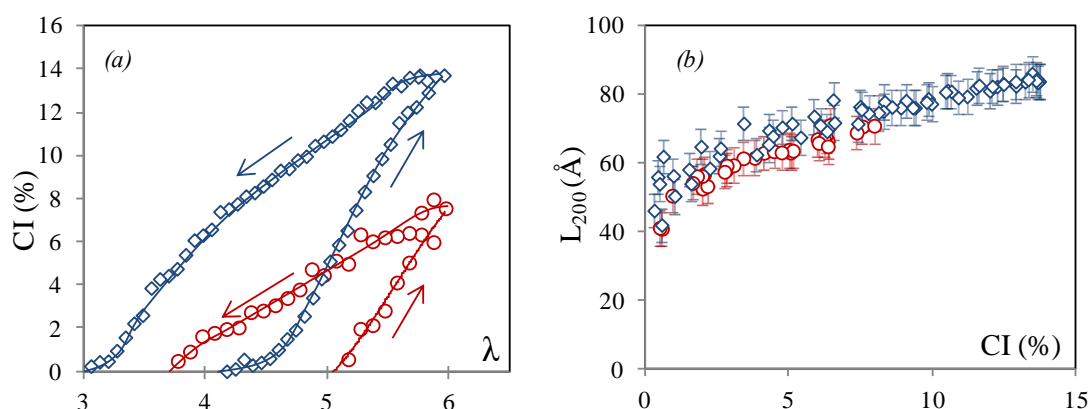
## 3. Results and discussion

### 3.1. Melting of strain induced crystallites in natural and synthetic rubbers

#### 3.1.1. Experimental results

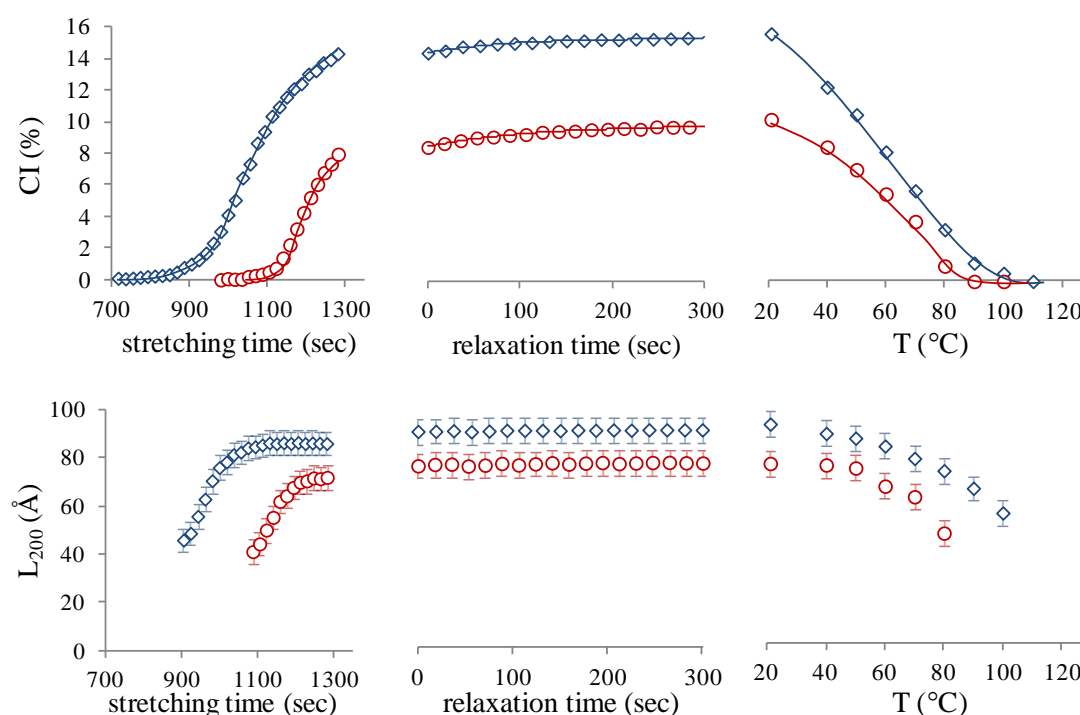
**Figure 1a** presents the CI evolution as a function of the stretching ratio for NR and IR samples stretched at room temperature and low strain rate (close to quasi-static conditions). SIC appears at  $\lambda_c = 4.3$  (5.1) and totally disappears at  $\lambda_m = 3$  (3.6) for NR (IR), leading to an hysteresis curve as reported in literature <sup>4, 16</sup>. The delay of crystallization compared to the melting curve (assumed to be characteristic of the equilibrium state) is explained by the fact that nucleation is a kinetic process involving an energy barrier related to the surface energy of the crystallites. Compared to NR, the melting and crystallization curves of IR are shifted to large stretching ratios, whereas the value  $\lambda_m - \lambda_c$  is not significantly changed. Thus, for a given stretching ratio, the ability of IR to crystallize under strain is lower than the one of NR.

The average size  $L_{002}$  in the direction of the  $c_1$  axis of the crystal lattice (stretching direction) is measured at 85 Å for NR and 83 Å for IR and does not significantly evolve during loading and unloading. **Figure 1b** reports the evolution of the average size  $L_{200}$  in the direction of the  $a_1$  axis of the crystal lattice as a function of CI. The first crystallite sizes we can accurately measure are 45 Å for IR and 50 Å for NR (corresponding to a CI around 0.5%). For both materials,  $L_{200}$  increases and reaches a maximum value (around 72 Å for IR and 86 Å for NR) when CI increases. For each sample, the relation between  $L_{200}$  (or  $M$ ) and CI follows a unique trend whatever the loading or unloading phase. Thus, the main difference between NR and IR is a shift of  $\lambda_c$  while the difference in crystallites size for a given CI is weak.



**Figure 1.** CI versus stretching ratio (a) and  $L_{200}$  versus CI (b) during cyclic test at  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and room temperature for NR (diamond symbols) and IR (circle symbols). Arrows indicate the loading and unloading steps.

NR and IR samples are now stretched up to  $\lambda = 6$  at slow strain rate, at sufficiently high temperature to avoid any crystallization during the loading phase. The samples are then cooled down to room temperature while stretching ratio is maintained at  $\lambda = 6$ . Note that the time scale of cooling is close to the one of the previous stretching experiment performed at room temperature. Crystallization starts at around 80°C and at 60°C for NR and IR respectively. Thus, at a given stretching ratio, IR sample needs to be more cooled to crystallize as compared to the NR sample. A second series of samples is stretched at room temperature and slow strain rate, relaxed during 5 minutes and heated from room temperature up to the temperature of complete melting of crystallites  $T_m$ . CI and  $L_{200}$  are plotted as a function of stretching time, relaxation time and temperature in **figure 2**. NR completely melts at  $T_m$  around 110°C while IR melts at 90°C. Again, at a given temperature and stretching ratio, CI (also  $L_{200}$ ) is always higher in NR than in IR.



**Figure 2.** CI and  $L_{200}$  during stretching at  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , relaxation at  $\lambda = 6$  and at room temperature and heating steps at  $\lambda = 6$  for NR (diamond symbols) and IR (circle symbols) samples.

### 3.1.2. Thermodynamic considerations

The classical theory of phase transition<sup>24</sup> can be used to interpret the combined effect of crystallites size and stretching ratio on melting temperature (i.e. on thermal stability of crystallites). As proposed in a previous paper<sup>22</sup>, from the evolution of the average number of crystallites  $N=CI/V$  during SIC, crystallization would be the result of successive appearance of crystallites. Once nucleated, one can also assume that the crystallites grow spontaneously – compared to the time scale of the experiment – up to their saturation size in all the directions ( $a_{sat} = a_1$  and  $b_{sat} = b_1 \sim a_1/3$ , and  $c_{sat}$ ). The melting curve would be the successive disappearance of crystallites in the inverse order. Thus, the crystallites dimensions measured at  $\lambda$  close to  $\lambda_m$  correspond to the ones of the most stable crystallites. These crystallites are also the first to

appear at  $\lambda_c$ . Assuming an affine deformation of chains, as proposed by Krigbaum et al. <sup>25</sup>, one can write the temperature of total melting  $T_m$ , as a function of the total melting stretching ratio  $\lambda_m$  and the dimensions of the last crystallite that melts <sup>26</sup>:

$$T_m = \frac{T_{m,\infty} \left( 1 - \frac{1}{\Delta H_m} \left( \frac{8\sigma_l}{a_{sat}} + \frac{2\sigma_e}{c_{sat}} \right) \right)}{1 - \frac{\nu_{local} R T_{m,\infty}}{2\Delta H_m} \left( \lambda_m^2 + \frac{2}{\lambda_m} - 3 \right)} \quad (3)$$

The melting enthalpy  $\Delta H_m$  (equal to  $6.1 \times 10^7 \text{ J.m}^{-3}$  <sup>27</sup>) is assumed similar between NR and IR samples since it is expected a same crystalline structure between both materials. For the same reasons same lateral and chain end surface energies are expected ( $\sigma_e = 0.66 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$  and  $\sigma_l = 0.33 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$ ). Their values are deduced from the Thomas-Stavley relationship <sup>28</sup> and from the assumption that  $\sigma_e$  is almost equal to twice  $\sigma_l$  as proposed in a previous work <sup>22</sup>.  $R$  ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) is the constant of the perfect gazes and  $\nu_{local}$  is the local network density (in  $\text{mol.cm}^{-3}$ ) of the chains involved in the most stable crystallites (i.e. the last to melt and the first to crystallize).

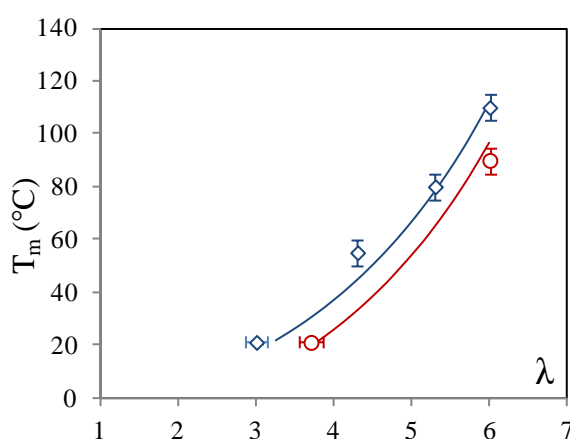
According to the literature, the difference in strain induced crystallization (SIC) behavior between NR and IR is often attributed to lower stereoregularity of the IR, since undoubtedly, crystallization does not occur when stereoregularity is too low. According to the theory of melting point depression proposed by Flory <sup>29</sup> (refer to the appendix), the stereoregularity defects in IR ( $\sim 1,4\%$ ) can cause a decrease of its equilibrium melting temperature around  $3^\circ\text{C}$  compared to the one of NR. In NR, branching resulting from the naturally occurring network is only localized at the end of the polymer backbone and is likely destroyed during the sample processing (mastication and cure). In synthetic IR, depending on its synthesis, small branching along the polyisoprene backbone could exist. These branching could limit the IR crystal growth. Moreover, they could also decrease the IR equilibrium melting temperature. Only the publication of Kawahara <sup>7</sup> gave an estimate of the equilibrium melting temperature of both IR and NR (Differential Scanning Calorimetry was performed at different temperatures of crystallization and  $T_{m,\infty}$  was deduced from the Hoffman-Weeks plot <sup>30</sup>). From this study the gap between these two temperatures can be estimated around  $8^\circ\text{C}$  \*. Given the value  $35.5^\circ\text{C}$  found for NR by Dalal et al. <sup>31</sup>,  $T_{m,\infty}$  should be equal to  $27.5^\circ\text{C}$  for IR sample.

From the tensile tests at room temperature, we previously found  $\lambda_m = 3$  and  $\lambda_m = 3.6$  for NR and IR respectively, and a size  $a_{sat}$  (i.e.  $L_{200}$ ) of the incipient structure (for a CI equal to 0.5 %) of  $50 \text{ \AA}$  and  $45 \text{ \AA}$  for NR and IR respectively. From equation 3 used at room temperature, we can therefore deduce the network chain densities  $\nu_{local}$  involved in the formation of the incipient crystallites: it is equal to  $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  and  $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  for NR and IR respectively. These values are around three times higher than the average density measured by swelling (around  $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  for both materials). This is expected, considering the network chain density heterogeneity in both NR and IR samples <sup>36-40</sup>. This is also consistent with the general viewpoint, which assumes that short chains are the first to orient and consequently the first involved in SIC <sup>18, 41</sup>. The fact that very similar network chain densities are

\*L'écart de température d'équilibre du cristal infini estimé à  $8^\circ\text{C}$  est basé sur l'étude de Kawahara. Cette valeur devra être confirmée pour nos propres matériaux. Dans ce but, un projet de fin d'étude (PFE) a été mis en place.

found for both materials supports our assumption that the difference between IR and NR is mainly due to a lower equilibrium melting temperature.

Now that all the parameters are known, equation 3 provides a relationship between the temperature and stretching ratio at total melting for IR and NR. It is plotted on **figure 3** and compared to the experimental data deduced from the previous loading-unloading curves. Supplementary experimental data are reported for NR: two samples are stretched at room temperature up to  $\lambda = 4.3$  and  $5.3$  respectively and melted at a fixed stretching ratio. The obtained melting couples ( $\lambda_m, T_m$ ) are (4.3, 55°C) and (5.3, 80°C) respectively. Predictions and experimental data are in very good agreement. In particular, the difference between the melting temperature of NR and IR is found independent on the stretching ratio. This was also observed experimentally by different authors <sup>1, 4</sup>. Thus, the depression of the equilibrium melting temperature (around 8°C) due to microstructural defects well explains the lower thermal stability of strain-induced crystallites in IR sample. This should also explain (qualitatively at this stage) why SIC occurs at larger  $\lambda_c$  than IR, in tensile test experiment at relatively slow strain rate. We shall see in the next section that this difference of  $\lambda_c$  vanishes at large strain rate.



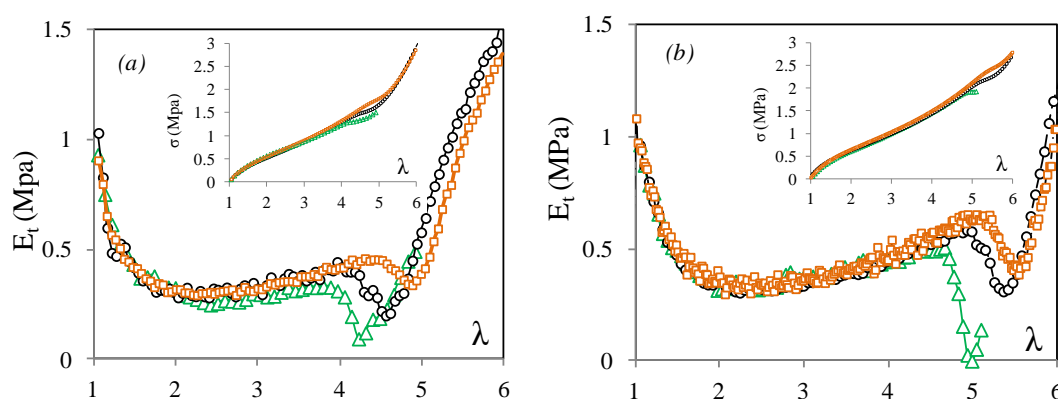
**Figure 3.** Melting temperature of NR (diamond symbols) and IR (circle symbols) versus the stretching ratio estimated from WAXS experiments. The lines are an estimate of the melting temperatures from equation 3.

## 3.2. SIC kinetics in natural and synthetic rubbers

### 3.2.1. Monotonic stretching

As a first approach, a mechanical study is proposed. Samples of NR and IR are stretched with various strain rates (from  $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  to  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ ) and temperatures (from  $-40^\circ\text{C}$  to  $60^\circ\text{C}$ ). **Figure 4** shows an example of tangent modulus-strain curves ( $E_t - \lambda$ ) for some of the strain rates tested ( $v_1, v_2$  and  $v_3$ ) and at room temperature. The corresponding stress-strain curves  $\sigma - \lambda$  are given in insert. Relaxation as well as hardening occurs at increasing stretching ratio when the strain rate increases.

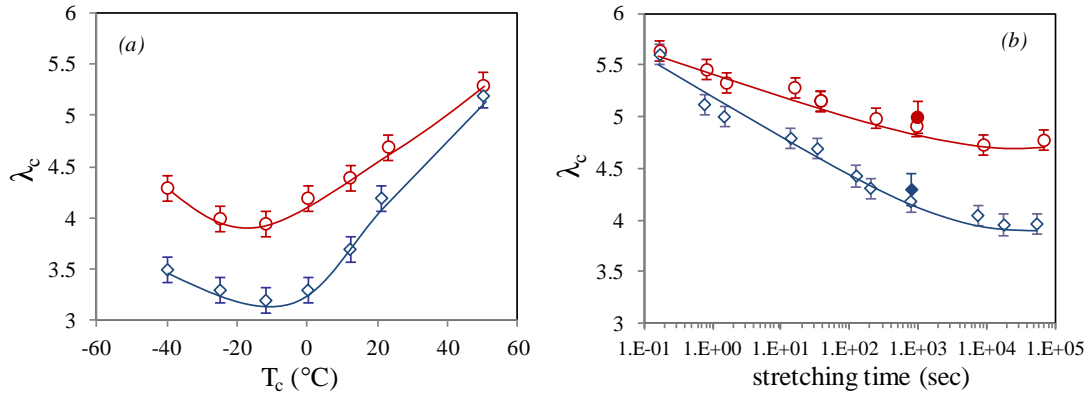




**Figure 4.** Tangent modulus versus the stretching ratio for NR (a) and IR (b) stretched at  $v_1 = 5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (triangle symbols),  $v_2 = 4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (circle symbols) and  $v_3 = 2.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (square symbols). The stress-strain curves are given in insert.

The deduced evolution of  $\lambda_c$  (equal to the stretching ratio at which  $dE/d\lambda$  is equal to zero) is plotted as a function of the temperature in **figure 5a** for the strain rate  $v_2$ .  $\lambda_c$  progressively increases when temperature increases from  $-12^\circ\text{C}$  to  $60^\circ\text{C}$  and when temperature decreases from  $-12^\circ\text{C}$  to  $-40^\circ\text{C}$ , with a minimum value at  $-12^\circ\text{C}$ . This temperature is above  $-25^\circ\text{C}$ , the temperature at which thermal crystallization of unstretched polyisoprene rubber (natural or synthetic) is the fastest<sup>42</sup>. The optimum temperature  $-25^\circ\text{C}$  is explained by the antagonistic effects of an easier chains diffusion at high temperature, and of an easier nucleus formation at low temperature. For the lowest tested temperature (the closest to the glass transition  $T_g = -73^\circ\text{C}$ ), when the strain rate increases,  $\lambda_c$  is strongly increased in both NR and IR samples because the molecules mobility is so low that it delays the crystallite growth. At the highest temperature, the strain rate effect is actually characteristic of the kinetics of crystallite nucleation. It is noteworthy that  $\lambda_c$  increases with temperature more rapidly with NR than with IR so that their curve seem to converge.

$\lambda_c$  at room temperature is now plotted as a function of the stretching time in **figure 5b**. The stretching time corresponds to the time needed to reach the stretching ratio at SIC onset (calculated as the ratio of  $(\lambda_c - 1)$  by  $\dot{\lambda}$ ). Data deduced from in situ WAXS experiments (**figure 1**) are also reported on the same figure, and are found in good agreement with the data from mechanical tests. For the lowest strain rate,  $\lambda_c$  of IR sample is 0.8 above  $\lambda_c$  of NR sample. Below critical stretching times around  $10^3 / 10^4$  sec above which SIC can be considered as quasi-static (i.e. for which the effect of strain rate is small),  $\lambda_c$  begins to significantly increase, more drastically in NR than in IR. Thus,  $\lambda_c$  of both materials converge at high strain rate.



**Figure 5.** (a)  $\lambda_c$  versus  $T_c$  for samples stretched with the strain rate  $v_2$  and (b)  $\lambda_c$  versus the stretching time for samples stretched at room temperature. Values from the mechanical tests are presented with unfilled diamond symbols for NR and unfilled circle symbols for IR.  $\lambda_c$  estimated from WAXS measurements at room temperature (close symbols) are also added (refer to figure 1a). Lines are guides for the eyes.

### 3.2.2. Hoffman-Lauritzen theory

According to the theory of phase transition <sup>24</sup>, crystallization kinetics depend on the nucleation barrier, which needs to be crossed. Because only  $\lambda_c$  is considered here, the energetic formalism for primary nucleation is used (in this description, all faces are free to grow as no foreign nucleus is pre-existent). Following the theoretical developments of references <sup>22, 43</sup>, the nucleation barrier  $\Delta\phi^*$  can be written:

$$\Delta\phi^* = \frac{32\sigma^2\sigma_e}{\left[\frac{\nu_{local}RT_c}{2}\left(\lambda_c^2 + \frac{2}{\lambda_c} - 3\right) + \Delta H_m \frac{T_{m,\infty} - T_c}{T_{m,\infty}}\right]^2} \quad (4)$$

The nucleation probability  $N_1$  can be estimated with a Boltzmann's type equation:

$$N_1 = \exp\left(\frac{-\Delta\phi^*}{k_B T_c}\right) \quad (5)$$

$k_B = R/N_a$  is the Boltzmann constant and  $N_a$  the Avogadro constant. The crystallisation rate is then defined as follows <sup>19, 28</sup>:

$$\dot{N} = \dot{N}_0 D_1 N_1 \quad (6)$$

where  $\dot{N}_0$  is a constant;  $D_1$  is a diffusion (or transport) term derived from WLF equation. This empirical relationship <sup>44</sup> allows estimating the dependence of the relaxation time with temperature, when this one is above the glass transition temperature  $T_g$ . The latter is taken equal to -73°C for NR and IR samples.  $D_1$  can be written:

$$D_1 = \exp\left(\frac{C_1(T_c - T_0)}{C_2 + T_c - T_0}\right) \quad (7)$$

where  $C_1 = 8.86\ln 10$  and  $C_2 = 101.6$  K are the WLF constants and  $T_0 = T_g + 50$  K is the reference temperature <sup>44</sup>. The induction time  $\tau$  needed to observe crystallization can be roughly estimated from:

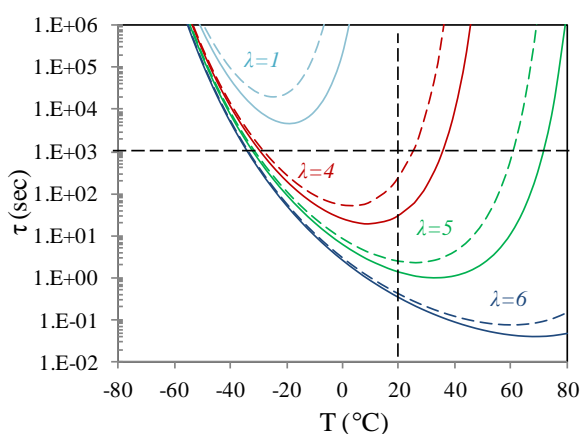
$$\tau \propto 1/(\dot{N}_0 D_1 N_1) \quad (8)$$

$\dot{N}_0$  being unknown, one can deduce it from the time  $\tau_0$  needed to experimentally detect crystallization at  $-25^\circ\text{C}$  in the unstretched state:

$$\dot{N}_0 = \tau_0 D_{1T_c=-25^\circ\text{C}} N_{1\lambda=1, T_c=-25^\circ\text{C}} \quad (9)$$

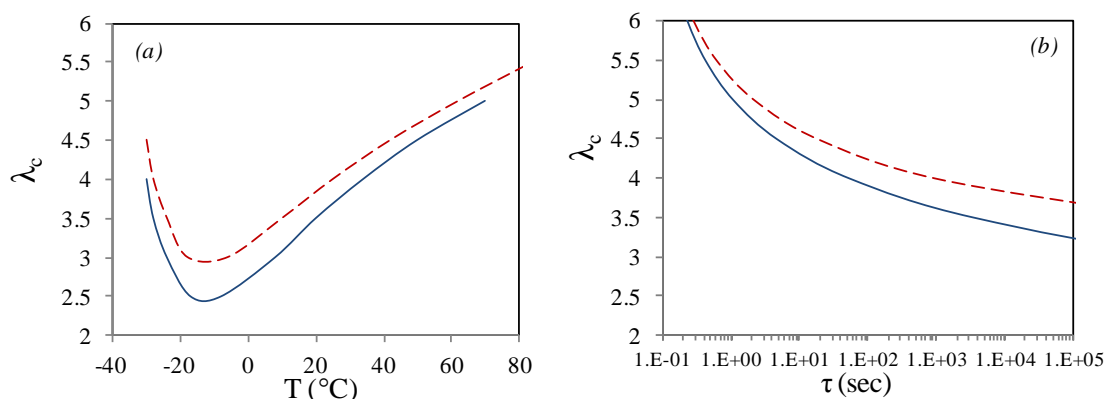
As previously discussed, a difference of the induction times of NR and IR is thought to be due to microstructure defects. In the present description, these defects are taken into account in the term  $N_1$  through the  $T_{m,\infty}$  value, which is different for NR and IR.  $D_{1T_c=-25^\circ\text{C}}$  value is the same for both materials since they have the same  $T_g$ . The experimental induction time  $\tau_0$  of vulcanised NR in thermal crystallization at  $-25^\circ\text{C}$  is roughly 5000 seconds <sup>45</sup>. The one of IR is about 3.4 times this value <sup>1</sup>. Remarkably,  $\dot{N}_0$  of IR and NR deduced from equation 9 are found equal.

Induction times of NR and IR can now be plotted as a function of temperature, for different stretching ratios (**figure 6**). Classical bell-shape curves result from the opposite effects of diffusion and nucleation on crystallization. When nucleation is 'forced' to occur at high stretching ratio, two modifications of these curves are observed: (i) a decrease of the induction time and (ii) a shift of the optimum temperature – measured at the minimum induction time – from  $-25^\circ\text{C}$  to higher temperatures. This second point is consistent with the experimental results presented in **figure 5a** showing that the optimum temperature for a given experimental time around  $10^3$  s (i.e.  $-12^\circ\text{C}$  for a strain rate of  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) is higher than the optimum temperature for crystallization in the deformed state. Points (i) and (ii) are explained by an increasing strain energy ( $\propto v_{\text{local}}\lambda^2$ ) which leads to an acceleration of the nucleation rate. It must be noted that the present description corresponds to an instantaneous stretching at a temperature at which crystallization does not occur, followed by a quenching at the desired final temperature. For sake of simplicity, in the following, the induction time calculated from equation 8 will be considered as equivalent to the time needed to reach the stretching ratio at SIC onset during monotonic experiments at fixed temperature.



**Figure 6.** Induction time for SIC in NR (solid curves) and IR (dotted curves) samples versus  $T$  at various  $\lambda$ , deduced from equation 8. Horizontal and vertical line shows the way to reconstruct the evolution of  $\lambda_c$  versus  $T$  at a given induction time and  $\lambda_c$  versus time at a given temperature (reconstructions are given in figure 7).

The effects of temperature at fixed stretching time or of strain rate at room temperature on the SIC onset can now be evaluated from the present theoretical description. The method consists in fixing the induction time at  $10^3$  s (value close to the ones found in the experiments at strain rate of  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) or the temperature at  $21^\circ\text{C}$ , and deduce from **figure 6** the curves of  $\lambda_c$  as a function of the temperature (**figure 7a**, for strain rate around  $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) or the induction time (**figure 7b**, for temperature of  $21^\circ\text{C}$ ). Curves exhibit very similar trends to experimental results (**figure 5**). Indeed, stretching ratio at SIC onsets of NR and IR continuously get closer and tend to converge for short induction times (i.e. high strain rates) and for high temperatures. As discussed in section 3.1.2, microstructural defects in IR, contained in the enthalpic energy term ( $\propto T_{m,\infty} - T$ ) cause an increase of  $\lambda_c$  at moderate strain rate. However, when SIC is forced to occur at higher stretching ratios because of a higher temperature or strain rate, the strain energy term in the expression of the energy barrier becomes more and more important compared to the enthalpic term (see equation 4). The dependence of this strain energy with  $\lambda$  being the same for NR and IR, (since their value of  $\nu_{\text{local}}$  is the same), large strain rate or temperature tend to attenuate their difference of enthalpic energy: this successfully explains the convergence of their stretching ratio at the SIC onset.

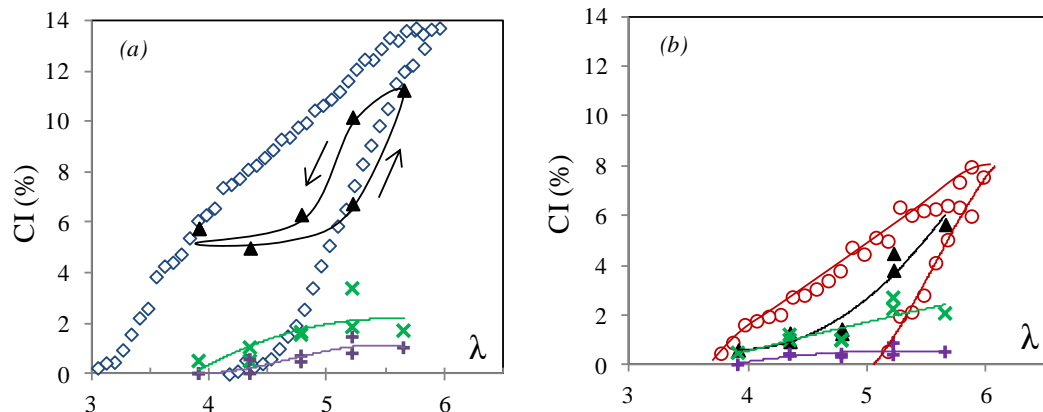


**Figure 7.** (a)  $\lambda_c$  at room temperature versus for an induction time equal to 1000 sec for NR (solid line) and IR sample (dotted line). (b)  $\lambda_c$  at room temperature versus induction time for NR (solid line) and IR sample (dotted line).

### 3.2.3. Dynamic stretching at high strain rates

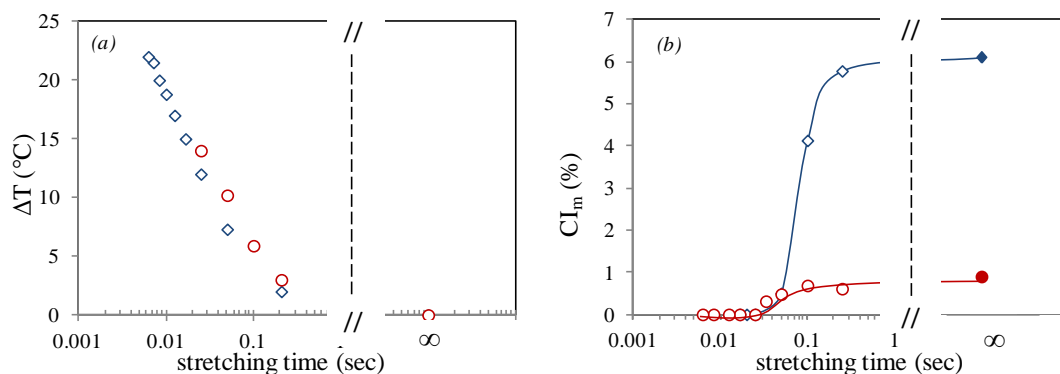
NR and IR are now tested in dynamic conditions. They are first pre stretched at  $\lambda_a = 4.8$ , relaxed during five minutes and then dynamically deformed around  $\lambda_a$  with an amplitude  $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min} = 1.8$  and frequencies varying from 2 Hz to 80 Hz. Given the chosen pre-stretching value, the dynamic cycles are performed above the melting stretching ratio measured at room temperature (**figure 1**). CI as a function of  $\lambda$  during the dynamic tests is plotted in **figure 8**, for three different frequencies. First CI decreases with the frequency in both samples, whatever the stretching ratio. In NR sample, the cycle performed at 2 Hz exhibits an hysteresis (for a given stretching ratio, CI is higher during unloading than during loading). This hysteresis is not observed in IR sample, probably because of the too weak CI values. For the same frequency, the CI values measured at  $\lambda_{\max}$  in NR and IR samples are very similar to the ones measured during loading at slow strain rate. This is not expected recalling the strong dependence of SIC with strain rate (**figure 5b**) in the range of strain rates tested: from 250 msec (2 Hz) to  $10^3$  s (for the slow strain rate cycle at  $4.2 \times 10^{-3}$  s $^{-1}$ ). This might be explained by a memory of the chains alignment when the cycle is performed above the melting stretching ratio  $\lambda_m$ <sup>22</sup>: because the chains have not totally relaxed during partial unloading (this is likely since the material is still stretched), re-nucleation is eased.

The cycles being performed above the melting stretching ratio  $\lambda_m$  measured at room temperature for both samples, CI at  $\lambda_{\min}$  is not equal to zero at 2 Hz. We previously proposed that crystallites successively appear and disappear during loading and unloading respectively<sup>22</sup>. The relation between  $L_{200}$  and CI during the dynamic tests being very close to the one measured during the slow strain rate cycle (as is illustrated for IR in **figure 11** in the appendix), this scheme also applies to dynamic test. The CI measured at  $\lambda_{\min}$  is therefore the result of crystallites that are not involved in the dynamic cycle. Nevertheless, an increase of the frequency also leads to a decrease of CI measured at  $\lambda_{\min}$ . This should only be explained by an increase of the temperature of the tested materials.



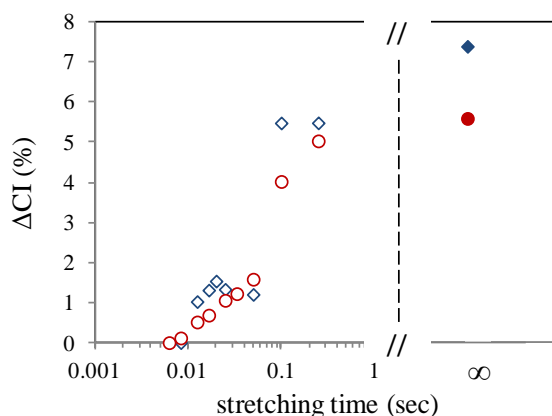
**Figure 8.** CI versus  $\lambda$  during dynamic tests of NR (a) and IR (b) sample stretched at 2 Hz (triangle symbols), 10 Hz (cross symbols), and 40 Hz (plus symbols). CI curve from the slow strain rate cycle (**figure 1**) are recalled (filled symbols).

We indeed observed that self-heating of the sample is not negligible due to the cycle accumulation during the dynamic test. This one is estimated thanks to the measurement of the temperature rise on the sample surface  $\Delta T = T - 21^\circ\text{C}$  (**figure 9a**). Self-heating regularly increases with frequency (i.e. decreases with stretching time), similarly in NR and IR samples, due to identical viscoelastic behaviors. CI at  $\lambda_{\min}$  ( $CI_m$ ) is plotted on **figure 9b** as a function of the stretching time. CI measured during unloading at same stretching ratio for the cyclic test performed at slow strain rate and room temperature (**figure 1**) is also added. It corresponds to what is often call quasi-static conditions. CI is unchanged up to 2 Hz due to negligible self-heating in this range of stretching time. Then CI progressively decreases when stretching time decreases and is zero at 25 msec (20 Hz). For this stretching time, the surface temperature is estimated around  $33^\circ\text{C}$  and  $35^\circ\text{C}$  for NR and IR samples respectively (**figure 9**). At these temperatures,  $\lambda_m$  estimated from equation 4 (cf. **figure 3**) is found equal to 3.8 and 4.3. Given the uncertainties on these values ( $\pm 0.15$ ), they are found relatively close to  $\lambda_{\min}$  during dynamic test. Therefore, assuming the equivalence between self-heating and heating bought by an external source, CI disappearance at  $\lambda_{\min}$  is likely explained by self-heating.



**Figure 9.** (a) Temperature variation on the surface of NR (diamond symbols) and IR (circle symbols) samples versus stretching time. (b) CI at  $\lambda_{\min} = 3.9$  as a function of half time of the dynamic cycles. CI corresponding to the quasi-static conditions is also added (filled symbols).

To precisely compare the ability of NR and IR samples to crystallize at high frequency, the variations of CI during dynamic cycles ( $\Delta CI$ ), i.e. between  $\lambda_{\min}$  and  $\lambda_{\max}$ , have been plotted as a function of the stretching time (half time of the dynamic cycle) in **figure 10**. The  $\Delta CI$  values measured during unloading of the cyclic test performed at slow strain rate and room temperature (**figure 1**) are also added. CI is higher in NR sample in the domain [50 msec,  $\infty$ ]. Below 50 msec down to the stretching time of total disappearance of CI (i.e. 8 msec, 60 Hz),  $\Delta CI$  values are equal to the CI values at  $\lambda_{\max}$  (since CI at  $\lambda_{\min}$  is then equal to zero) and are found very close for both materials. In these conditions, the first crystallites involved in SIC completely melt during unloading and recrystallize during loading. Thus, in this range of stretching times, CI in NR and IR are very close. In other words, SIC characteristic time of the incipient crystallites converge at high frequencies due to the concomitant increase of the self-heating and strain rate. This is completely consistent with the previous section 3.2 that showed that an increase of the temperature (**figure 5a**), as well as a decrease of the stretching time (**figure 5b**), tend to bring closer the  $\lambda_c$  of NR and IR samples.



**Figure 10.** CI variations ( $\Delta CI$ ) between  $\lambda_{\min}$  and  $\lambda_{\max}$  as a function of half time of the dynamic cycles for NR (diamond symbols) and IR samples (circle symbols).  $\Delta CI$  corresponding to the equilibrium state (infinite stretching time) is also added (filled symbols).

## 4. Conclusion

Strain induced crystallization behaviour of natural and synthetic rubbers are compared during monotonic tensile tests with strain rates in the range [ $5.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  $2.8 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ ] and during dynamic tensile tests with a corresponding strain rate in the range [ $7.2 \text{ s}^{-1}$ ;  $2.9 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ]. When stretched at slow strain rate and room temperature, SIC of IR occurs at a larger stretching ratio than NR sample. This is explained by a lower equilibrium melting temperature of IR due to microstructure defects: (i) a lower stereoregularity of chain segments (98.6% of cis 1,4 units for IR against 99.9% for NR) and (ii) the presence of branching along the backbone of the synthetic rubber. Nevertheless, stretching ratios at SIC onset of NR and IR converge when strain rate and temperature increase. This is explained by the dependence of the different energetic contributions on temperature and  $\lambda$ , which control the crystallite nucleation. In particular, when stretching ratio at the SIC onset is increased by a higher strain rate or higher temperature, chains are already strongly

extended. Consequently, the contribution of the strain energy in nucleation process of samples with the same crosslink density is increased. This tends to attenuate the influence of difference of enthalpy due to the presence of microstructure defects in IR. The use of the Hoffman-Lauritzen equation based on the nucleation theory enables to support this interpretation. This convergent ability of NR and IR samples to crystallize at high stretching ratio is confirmed by in situ WAXS experiments performed during dynamic tests at high frequencies (i.e. involving both high strain rates and self heating). Indeed, these tests show that the crystallinity index measured at high strain and strain rates converge in both materials.

## 5. Acknowledgements

The authors are indebted to the synchrotron SOLEIL and the local contact Dominique Thiaudière for providing the necessary beam-line time and technical assistance in the experiments on the DiffAbs line.

## 6. Appendix

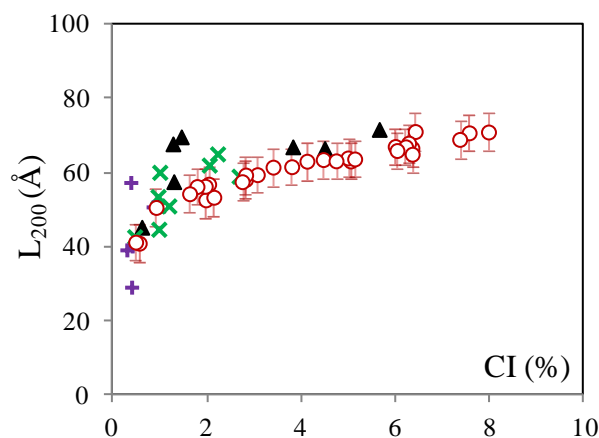
Thermodynamics of polymer melting: following Flory <sup>29</sup>, the melting point depression depends on the mole fraction of impurity. Noncrystallizable comonomers incorporated in the chain are assimilated to impurities, such as monomers in trans configuration. The melting point depression due to their presence is given by:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m,\infty}} = \frac{R}{\Delta H_m} \frac{N_{trans}}{N} \quad (10)$$

$N_{trans}$  is the number of monomers in trans configuration,  $N$  is the total number of monomers in the chain.



Relation between  $L_{200}$  and CI during dynamic tests:



**Figure 11.**  $L_{200}$  versus CI during dynamic tests of IR sample stretched at 2 Hz (triangle symbols), 10 Hz (cross symbols), and 40 Hz (plus symbols).  $L_{200}$  versus CI during the slow strain rate cycle (cf. figure 1) are recalled (circle symbols).

## 7. References

1. A. N. Gent, S. Kawahara and J. Zhao, *Rubber Chem. Technol.* **71** (4), 668-678 (1998).
2. R. Clamroth and T. Kempermann, *Polymer testing* **6** (1), 3-35 (1986).
3. M. Tosaka, D. Kawakami, K. Senoo, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **39** (15), 5100-5105 (2006).
4. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Rubber Chem. Technol.* **77** (2), 303-316 (2004).
5. Y. Shimomura, J. L. White and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.* **27** (9), 3553-3567 (1982).
6. M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Murakami, S. Poompradub, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Rubber Chem. Technol.* **77** (4), 711-723 (2004).
7. S. Kawahara, Y. Inomata, Y. Tanaka and N. Ohya, *Polymer* **38** (16), 4113-4116 (1997).
8. S. Toki, J. Che, L. Rong, B. S. Hsiao, S. Amnuaypornsi, A. Nimpaiboon and J. Sakdapipanich, *Macromolecules* **46** (13), 5238-5248 (2013).
9. S. Amnuaypornsi, S. Toki, B. S. Hsiao and J. Sakdapipanich, *Polymer* **53** (15), 3325-3330 (2012).
10. S. Kohjiya, M. Tosaka, F. Masahiro, Y. Ikeda, S. Toki and B. S. Hsiao, *Polymer* **48** (13), 3801-3808 (2007).
11. M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda and N. Ohta, *Polymer* **53** (3), 864-872 (2012).
12. K. Bruning, K. Schneider, S. V. Roth and G. Heinrich, *Macromolecules* **45** (19), 7914-7919 (2012).
13. Rauline R. US. Patent, 5, 227, 425, (Michelin) (1993).
14. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11** (11), 521-526 (1943).
15. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
16. P. A. Albouy, J. Marchal and J. Rault, *Eur. Phys. J. E* **17** (3), 247-259 (2005).
17. J. Marchal, Thesis, Université Paris Sud-Paris XI, France, 2006.

18. S. Toki and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **36** (16), 5915-5917 (2003).
19. Y. Miyamoto, H. Yamao and K. Sekimoto, *Macromolecules* **36** (17), 6462-6471 (2003).
20. G. R. Mitchell, *Polymer* **25** (11), 1562-1572 (1984).
21. S. Trabelsi, Thesis, Paris 11, Orsay, France, 2002.
22. N. Candau, R. Laghmach, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier, T. Biben and E. Munch, *Macromolecules* (2014), Article in press, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ma5006843>. (Chapitre 3 du présent manuscrit).
23. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, J. Ferreira, E. Munch and C. Rochas, *Polymer* **53** (13), 2540-2543 (2012). (Chapitre 7 du présent manuscrit).
24. L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*. (Wiley. com, 2005).
25. W. R. Krigbaum and R. J. Roe, *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **2** (10P), 4391-4414 (1964).
26. N. Candau, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier, R. Laghmach, T. Biben and E. Munch, Submitted to *Polymer*. (Chapitre 4 du présent manuscrit).
27. H. G. Kim and Mandelkern.L, *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* **10** (6), 1125-1133 (1972).
28. J. D. Hoffman, Davis, G. T., & Lauritzen Jr, J. I., *Treatise on Solid State Chemistry*. (New York, 1976).
29. Flory and P. J., *Principles of polymer chemistry*. (Cornell University Press, 1953).
30. J. D. Hoffman and J. J. Weeks, *J Res Natl Bur Stand A* **66** (1), 13-28 (1962).
31. E. N. Dalal, K. D. Taylor and P. J. Phillips, *Polymer* **24** (12), 1623-1630 (1983).
32. M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Macromolecules* **37** (9), 3299-3309 (2004).
33. S. Trabelsi, P. A. Albouy and J. Rault, *Macromolecules* **36** (20), 7624-7639 (2003).
34. Y. Tanaka, *Rubber Chem. Technol.* **74** (3), 355-375 (2001).
35. L. Fetters, D. Lohse, D. Richter, T. Witten and A. Zirkel, *Macromolecules* **27** (17), 4639-4647 (1994).
36. T. Suzuki, N. Osaka, H. Endo, M. Shibayama, Y. Ikeda, H. Asai, N. Higashitani, Y. Kokubo and S. Kohjiya, *Macromolecules* **43** (3), 1556-1563 (2010).
37. Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo and S. Kohjiya, *Macromolecules* **42** (7), 2741-2748 (2009).
38. A. Vieyres, R. Pérez-Aparicio, P.-A. Albouy, O. Sanseau, K. Saalwächter, D. R. Long and P. Sotta, *Macromolecules* **46** (3), 889-899 (2013).
39. J. L. Valentin, P. Posadas, A. Fernandez-Torres, M. A. Malmierca, L. Gonzalez, W. Chasse and K. Saalwachter, *Macromolecules* **43** (9), 4210-4222 (2010).
40. Q. Qin and G. B. McKenna, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **44** (24), 3475-3486 (2006).
41. S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, S. Murakami, M. Tosaka, S. Poompradub, S. Kohjiya and Y. Ikeda, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **42** (6), 956-964 (2004).
42. B. C. Edwards, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **13** (7), 1387-1405 (1975).
43. N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, R. Laghmach, T. Biben and E. Munch, submitted to *European Polymer Journal*. (Chapitre 5 du présent manuscrit).
44. M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society* **77** (14), 3701-3707 (1955).
45. J. M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal and C. Gauthier, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **45** (8), 955-962 (2007).
42. J. M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal and C. Gauthier, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **45** (8), 955-962 (2007).

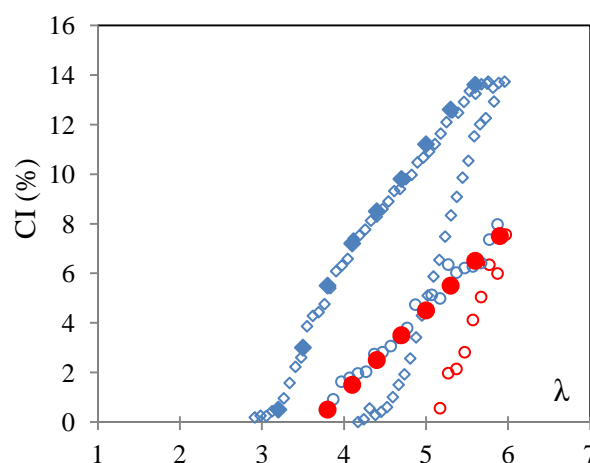
## 8. Résultats complémentaires

### *Comparaison des essais dynamiques avec le modèle distribué sur l'ensemble des populations*

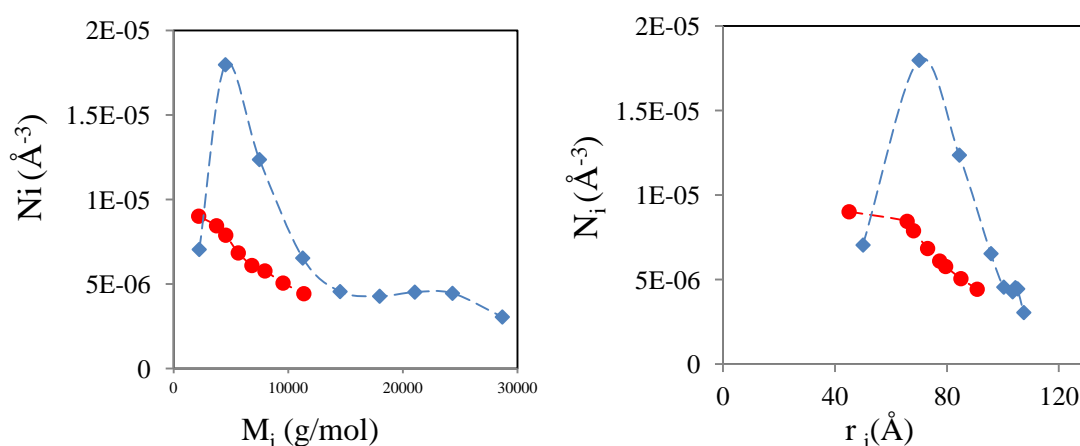
Le modèle de cinétique de cristallisation sous tension développé dans le chapitre 5, également appliqué dans ce chapitre dans le cadre de la comparaison caoutchouc naturel/synthétique, a été utilisé pour prédire la relation entre le temps de l'essai et la déformation de début de cristallisation  $\lambda_c$  de la première population de cristallites. Nous proposons ici d'étendre cette description à l'ensemble des populations de cristallites pour le matériau standard NR<sub>1,2</sub>) ainsi que sur son homologue synthétique. Le but est ici de proposer une ébauche de modélisation des courbes de cristallinité en fonction du temps de traction, les phénomènes impliqués dans les cycles dynamiques étant relativement complexes (effet mémoire, auto-échauffement). L'effet d'une déformation, l'effet de la température et l'effet cumulé de la déformation et de la température sont testés et comparés aux essais dynamiques.

### 8.1. Distribution des populations dans le NR et l'IR

La méthode de détermination de la distribution des populations de cristallites dans un échantillon de caoutchouc naturel a été détaillée dans le chapitre 3. Nos rappels que la distribution se calcule en discrétisant la courbe de fusion avec un pas  $\Delta\lambda = 0.3$ . La même méthodologie est appliquée ici pour le caoutchouc synthétique (**figure C1**). La taille saturante des populations ainsi que la densité de chaînes impliquées est ensuite calculées. La distribution de leur masse moléculaire ainsi que de leur taille sont présentées en **figure C1**.



**Figure C1.** Cycles de traction à température ambiante pour un échantillon de NR (losanges) et IR (ronds). Discrétisation des courbes de fusion par la méthode présentée en chapitre 3 (symboles pleins).



**Figure C2.** Cycles de traction à température ambiante pour un échantillon de NR (losanges) et IR (ronds). Discrétisation des courbes de fusion par la méthode présentée en chapitre 3 (symboles pleins).

## 8.2. Reconstruction des courbes $CI(t)$

### 8.2.1. Hypothèses pour la reconstruction des courbes $CI(t)$

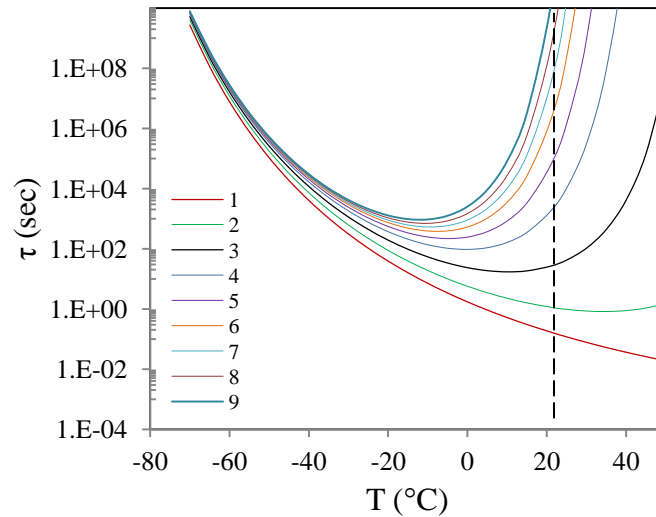
Rapellons que la description de la cinétique de cristallisation sous tension de la première population de cristallites développée dans le chapitre 5 est relativement simplifiée. En effet d'un point de vue pratique cette description suggère que l'échantillon est étiré de façon instantanée à une température suffisamment élevée pour éviter la cristallisation pendant cette phase. La cristallisation a alors lieu lors de la phase de relaxation après un refroidissement instantané à la température d'étude souhaitée. Cette même démarche est appliquée ici. Les courbes  $CI(t)$  reconstruites à partir du modèle correspondent alors à l'évolution de l'index de cristallinité d'un échantillon laissé relaxer à la prédéformation souhaitée. Notons alors que ce type d'essai (que l'on retrouve dans la littérature), ne permet pas de rendre compte de la complexité de nos essais dynamiques. En particulier les effets d'autoéchauffement, ni l'effet de la mémoire de l'orientation des chaînes ayant lieu lorsque les cycles dynamiques sont réalisés au dessus de la déformation de fusion ne sont pas décrits.

Enfin le facteur pré-exponentiel dans la description de Hoffman Lauritzen est supposé identique d'une famille à l'autre. Cela se traduit par un temps d'induction à froid et à l'état non déformé identique pour l'ensemble des familles.

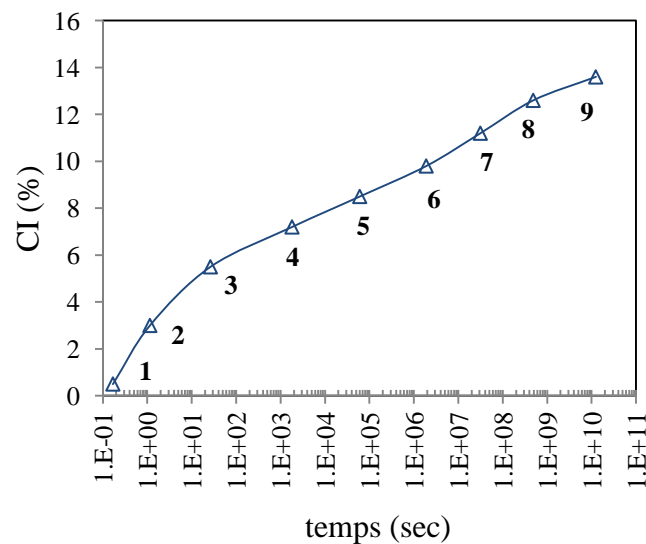
### 8.2.2. Méthodologie

La **figure C3** présente l'évolution du temps d'induction de la SIC en fonction de la température pour chacune des familles déduites du modèle pour l'échantillon de NR. Le raisonnement est très similaire à celui conduisant à la construction de la courbe  $\lambda_c(t)$  (chapitre 5). Ici, la déformation est fixée et l'on suit la nucléation des différentes familles dans le temps. Pour cet exemple, nous avons fixé la déformation à  $\lambda=7$  et la température à l'ambiante. Le seul paramètre variable entre les différentes familles est leur densité  $v_i$ , que nous connaissons via la discrétisation précédente. La nucléation

se fait alors par activation successive de domaines de moins en moins denses. La courbe  $CI(t)$  est déduite par lecture sur la **figure C3**, des temps courts (1<sup>ère</sup> famille) aux temps longs (dernière famille). L'index de cristallinité correspond à la valeur cumulée des index de cristallinité associés à chacune des familles. La courbe correspondante est donnée en **figure C4**.



**Figure C3.** Temps d'induction de la SIC pour les différentes familles de cristallites (numérotées 1-9) pour une déformation fixée à  $\lambda = 7$ .

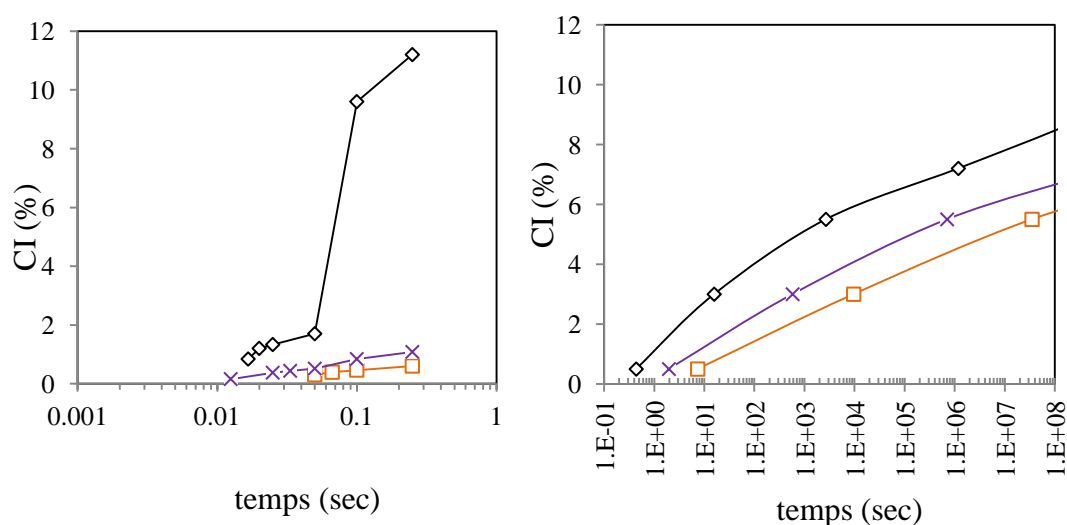


**Figure C4.** Reconstruction de la courbe  $CI(t)$  pour un échantillon de  $NR_{1,2}$  déformé instantanément à  $\lambda = 7$  et température ambiante.

## 8.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux

### 8.3.1. Effet de la déformation

D'autres déformations sont ensuite testées ( $\lambda = 4,4$ ,  $\lambda = 4,8$  et  $\lambda = 5,7$ , et pour une température toujours égale à l'ambiante. Nous rappelons quelques courbes expérimentales obtenues lors d'essais dynamiques (chapitre 8). Remarquons tout d'abord que pour un temps donné, l'index de cristallinité augmente avec le niveau de pré-déformation, ce qui est cohérent avec les résultats des essais dynamiques. Cependant, la distribution des temps de cristallisation issue du modèle est largement plus élevée que celle obtenue expérimentalement en particulier pour l'essai dynamique réalisé au dessus de la déformation de fusion ( $\lambda_{\max} = 5.7$ ). Ces écarts sont probablement liés au fait que la mémoire de l'orientation des chaînes qui a tendance à fortement accélérer la cinétique de cristallisation n'est pas prise en compte. De plus, les densités de chaînes des dernières populations de cristallites sont probablement sous-estimées (cela est discuté plus largement dans le chapitre suivant). Malgré ces écarts notables, la méthode présentée reste intéressante, car les courbes issues du modèle mettent en évidence l'accélération de la SIC avec la déformation.

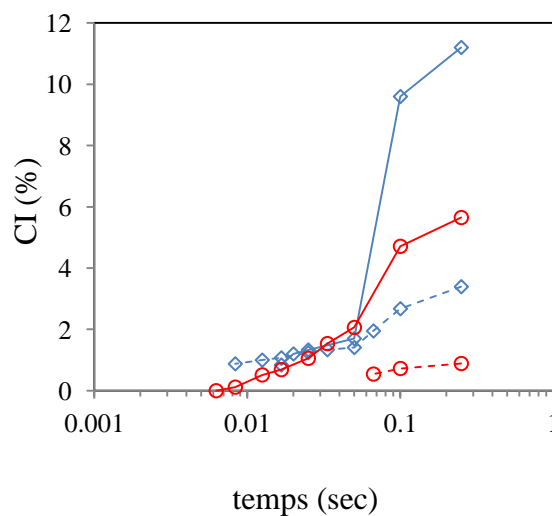


**Figure C5.** A gauche, CI mesurée au maximum de déformation  $\lambda_{\max} = 4.4$  (carrés), 4.8 (croix) et 5.7 (losanges) en fonction du temps de traction lors des tests dynamiques effectués sur des échantillons de NR à température ambiante (gauche). Les courbes sont extraites du chapitre 8. A droite l'estimation de l'index de cristallinité par application du modèle aux déformations  $\lambda_{\max} = 4.4$  (carrés), 4.8 (croix), 5.7 (losanges).

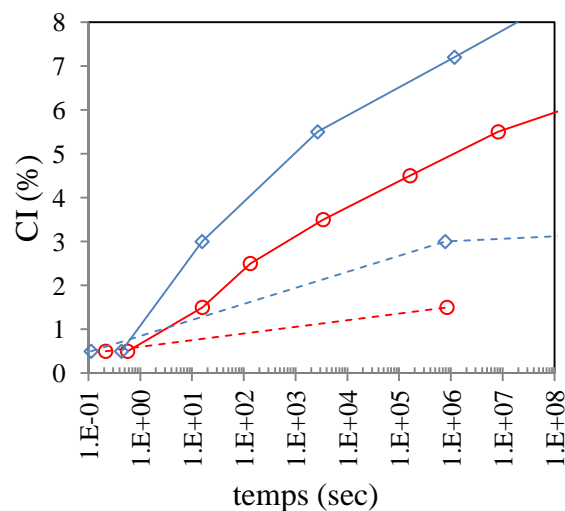
### 8.3.2. Effet de la température

L'essai réalisé avec un maximum de déformation  $\lambda_{\max} = 5.7$  (cf. **figure C5**) est comparé à un essai réalisé avec une même amplitude de déformation dynamique  $\Delta\lambda=1,8$  mais à une température initiale de 50°C. L'augmentation de la température d'essai a pour effet de simplement diminuer l'index de cristallinité pour une fréquence (ou un temps) d'essai donnée quelque soit le matériau (**figure C6**). Les courbes CI(t)

du NR semblent tendre vers la même valeur pour des temps courts (50msec et en dessous). Pour l'échantillon d'IR, le manque de mesures aux temps courts ne permet pas de conclure sur un tel rapprochement. Les courbes reconstruites à partir du modèle et pour les mêmes conditions d'essai (la déformation est fixée au maximum de déformation atteinte lors du cycle dynamique) sont présentées en **figure C7** et montrent des tendances similaires aux résultats expérimentaux. En particulier les niveaux de cristallinité convergent aux temps courts et des écarts notables sont observés aux temps longs (le niveau de cristallinité augmente similairement aux expériences pour les quatre essais :  $CI(NR, \lambda_{max} = 5.7, T = 21^\circ C) > CI(iR, \lambda_{max} = 5.7, T = 21^\circ C) > CI(NR, \lambda_{max} = 5.7, T = 50^\circ C) > CI(iR, \lambda_{max} = 5.7, T = 50^\circ C)$ ).



**Figure C6.** CI mesurée au maximum de déformation lors d'essais dynamiques réalisés sur des échantillons de NR (losanges) et IR (ronds) pour les conditions expérimentales suivantes:  $\lambda_{max} = 5.7$  et  $T_{amb}$  (traits continus),  $\lambda_{max} = 6.1$  et  $50^\circ C$  (pointillés).



**Figure C7.** CI estimée à partir du modèle pour des échantillons de NR (losanges) et IR (ronds) simulant les conditions expérimentales suivantes:  $\lambda = 5.7$  et  $T_{amb}$  (traits continus),  $\lambda = 5.7$  et  $50^\circ C$  (pointillés).

## **8.4. Conclusion**

En conclusion, ce modèle présente une bonne description des essais dynamiques sur certains aspects qualitatifs : l'augmentation du taux de cristallinité avec le niveau de déformation pour un temps d'essai donné. Cependant, en raison des fortes hypothèses engagées ici, ce modèle peut être nettement amélioré. Cela passe par une modélisation plus contrainte du cycle dynamique (auto-échauffement, mémoire de l'alignement des chaînes).





*Discussion générale,  
conclusion et perspectives*



---

# 12.

## *Discussion générale*

---

Bien que les chapitres précédents contiennent tous une discussion, il nous paraissait cependant utile de revenir dans ce nouveau chapitre sur les points les plus importants de notre travail tant du point de vue expérimental que théorique. Nous commencerons donc par rediscuter de la grille d'analyse que nous avons mise en place pour comprendre les nombreux résultats expérimentaux, des choix et les questions que cela a nécessité. Nous reviendrons ensuite sur les résultats des essais dynamiques et leur interprétation.

## Chapitre 12. Discussion générale

### Sommaire

1. Proposition d'une description de la cristallisation sous déformation .....	301
1.1. Des hétérogénéités dans la cristallisation.....	301
1.2. Discussion du modèle thermodynamique de base .....	301
1.3. De l'introduction de différentes populations de cristallites .....	303
1.4. Des différences entre les matériaux .....	307
2. Introduction d'un modèle cinétique de cristallisation .....	310
2.1. Bases du modèle de nucléation.....	310
2.2. De la nucléation décrite par un critère.....	311
2.3. D'une description analytique de la cinétique de SIC .....	313
2.4. Cinétique et paramètres matériaux et d'essai .....	314
3. Interprétation des essais dynamiques RX in situ.....	315
3.1. Retour sur l'hypothèse de croissance instantanée .....	316
3.2. Principales caractéristiques des courbes de cristallinité .....	316
3.3. Une cinétique de fusion.....	316
3.4. De l'auto-échauffement .....	317
3.5. Des paramètres matériaux dans les essais dynamiques.....	318
4. Conclusions et perspectives.....	319
5. Références .....	320

# 1. Proposition d'une description de la cristallisation sous déformation

## 1.1. Des hétérogénéités dans la cristallisation

Le caoutchouc naturel (NR) réticulé au soufre est un matériau connu pour la nature hétérogène de son réseau de chaînes. De nombreux travaux montrent que, pour des essais de traction relativement lents ( $10^3$  s) et à température ambiante, la déformation de début de cristallisation de systèmes réticulés avec des taux de soufre variables est sensiblement la même. Or, le processus de cristallisation sous tension (SIC) étant essentiellement gouverné par la capacité des chaînes à s'orienter dans l'axe de traction, les domaines les plus denses sont potentiellement les premiers impliqués dans ce processus. Le résultat précédent suggère donc que la densité locale des premiers domaines cristallisables est finalement peu dépendante de la densité moyenne du matériau.

Par ailleurs, l'étude de la SIC lors d'un cycle mécanique en traction lente ( $10^3$  s) et température ambiante montre que le nombre moyen de cristallites augmente pendant la traction et diminue pendant la rétraction (**figure 3, chapitre 3**). Cela suggère l'existence de plusieurs populations de cristallites dont la cristallisation et la fusion sont contrôlées par le niveau de déformation atteint. Mis en perspective avec les commentaires précédents, l'existence de telles populations de cristallites est probablement liée à l'implication de domaines de densité locale de chaînes actives variable. La connaissance de cette distribution de densité de réticulation locale des chaînes est selon nous un point d'entrée important pour la compréhension des mécanismes de SIC. Une description quantitative de cette distribution nécessite alors le couplage entre des données expérimentales et une approche thermodynamique. Nous avons dans un premier temps, élaboré un modèle afin de décrire la SIC dans les conditions classiques d'étude (température ambiante et temps d'essai de l'ordre de  $10^3$ s). Nous avons par la suite étendu cette description à différents matériaux, ce qui permet ainsi de proposer un point de vue nouveau sur certaines problématiques connues de la littérature (comparaison entre le caoutchouc naturel et synthétique, effet du taux de soufre et présence des charges). Enfin, un certain nombre de conditions expérimentales ont été testées (par exemple l'effet de la température au dessus et en dessous de la température ambiante) avec l'intention finale de proposer une interprétation du phénomène de cristallisations sous tension lors de cycles dynamiques à hautes fréquences.

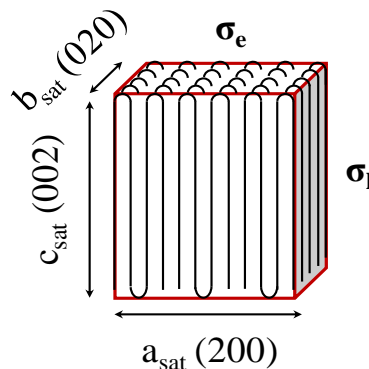
## 1.2. Discussion du modèle thermodynamique de base

Il existe un certain nombre d'approches thermodynamiques de la cristallisation sous tension, cependant la plupart de ces modèles ne prennent pas en compte la nature hétérogène du matériau. De plus, l'effet de taille des cristaux est bien souvent négligé (le cristal est supposé infini), bien que des mesures in situ montrent des variations importantes des tailles cristallines en fonction du niveau de déformation (**figure 2, chapitre 3**), de la vitesse de sollicitation (**figure 4, chapitre 8**), de la densité moyenne de réticulation (**figure 4, chapitre 9**) et de la présence de charges

(figure 2, chapitre 10). Certaines de ces conclusions apparaissent également dans la littérature. Enfin, à notre connaissance il n'existe pas de description complète permettant d'intégrer les effets couplés de la déformation, de la température et de la vitesse de sollicitation.

Nous avons donc repris les équations thermodynamiques de base permettant de décrire les processus thermiques de cristallisation et de fusion, et nous les avons adaptées au phénomène de cristallisation sous tension. Cette approche repose sur une mise en équation de l'énergie libre de formation d'une cristallite afin d'en déduire, *in fine*, les conditions thermodynamiques de la cristallisation et de la fusion. L'ensemble des paramètres physiques et cristallins qui nous paraissent les plus pertinents, comme le volume et la géométrie des cristallites, la densité locale des chaînes impliquées dans ces cristallites, ont été intégrées. Les paramètres thermodynamiques classiques tels que les énergies de surface, la température de fusion du cristal infini, ou l'enthalpie de fusion sont également discutés et pris en compte dans la description. Enfin, les conditions expérimentales de nos essais *in situ* tels que le niveau de déformation de l'échantillon, et la température d'essai apparaissent explicitement dans les équations proposées.

La connaissance des énergies de surface latérale  $\sigma_l$  et de bout de chaîne  $\sigma_e$  est indispensable à la description de la nucléation puisque ces énergies donnent accès à une estimation de la barrière d'énergie nécessaire pour former un germe stable. Elles permettent également d'évaluer l'influence de la taille des cristaux sur la stabilité thermique de la phase cristalline. Les différents modèles thermodynamiques de SIC utilisent généralement les valeurs proposées par Edwards <sup>1</sup>. Selon nous cette démarche est discutable puisque son étude est relative au phénomène de cristallisation à froid du NR et repose sur l'équation de Gibbs-Thomson utilisée avec de fortes hypothèses quant à la géométrie de la cristallite (lamelles plates). Dans le cadre de la SIC, ces hypothèses ne sont pas valides car les cristaux sont de forme plus 'cubique', comme le montrent nos résultats (figure 2 et 3, chapitre 3) et les nombreuses études de la littérature.



**Figure 1.** Géométrie d'une cristallite formée sous tension.

Afin de déterminer les valeurs des énergies de surface, nous nous sommes basés sur l'expression théorique proposée par Hoffman <sup>2</sup>, reprise dans les travaux de Dalal et al. <sup>3</sup>. En première approximation, nous considérons que ces valeurs ne dépendent pas du matériau de l'étude. Cette simplification ne nous permet toutefois pas de caractériser les effets de contraintes topologiques exercées par les nœuds (physiques et (ou) chimiques) entourant les cristallites, qui peuvent intervenir différemment en fonction de la densité du matériau étudié. Avec cette simplification il n'est pas non plus possible de prédire l'arrêt de la croissance de la cristallite d'un point de vue thermodynamique. Dans notre description, la taille saturante des cristallites sera donc directement déduite des mesures de WAXS.

Les énergies de volume sont composées de l'énergie enthalpique et de l'énergie de déformation (ou énergie entropique). L'énergie enthalpique dépend de la température de l'essai, de la température de fusion du cristal infini et de l'enthalpie de fusion volumique. Cette énergie est classiquement utilisée pour décrire la cristallisation à froid (TIC). L'enthalpie de fusion volumique est supposée constante lors de la déformation, comme suggéré par Yamamoto et White <sup>4</sup>. Elle est aussi supposée la même pour les différents matériaux puisque la même structure cristalline est développée (maille orthorhombique). D'après Dalal et al., la température de fusion du cristal infini est choisie à 35,5°C pour tous nos caoutchoucs naturels. La température de fusion du caoutchouc synthétique est quand à elle peu connue. Nous l'avons estimée égale à 27,5°C, en nous inspirant de l'étude de Kawahara<sup>5</sup>. L'énergie de déformation est exprimée à partir de la loi classique de l'élasticité caoutchoutique<sup>6</sup>. Des expressions plus complexes existent. Le modèle de Flory<sup>7</sup>, par exemple, permet de prédire la relaxation de la contrainte consécutive à la cristallisation sous tension. Ainsi, l'expression simplifiée que nous avons utilisée ne nous permet pas une description fidèle du couplage entre la SIC et la réponse mécanique ; mais il faut noter que l'expression de Flory ne le permet pas non plus correctement.

### 1.3. De l'introduction de différentes populations de cristallites

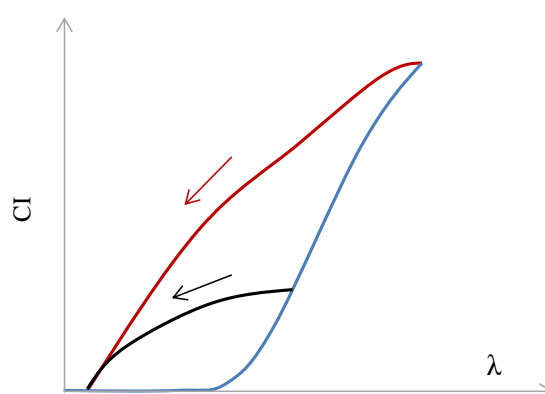
Nous proposons que le processus de SIC du NR se traduit par l'apparition successive de populations cristallines de tailles saturantes croissantes, activées successivement en fonction de la déformation imposée. De plus, à un taux de cristallinité donné, les tailles moyennes des cristallites dans les trois directions principales de la maille orthorhombique, sont identiques lors de la traction ou de la rétraction (**figure 2, chapitre 3**). Cela suggère que, si le processus de cristallisation est piloté par la nucléation successive de cristallites, le processus de fusion est donc piloté par la disparition successive de ces mêmes populations dans un ordre inverse. Nous noterons que, dans le cours de la thèse, l'étude du volume des cristallites a rapidement été réduite à celle de la taille  $L_{200}$ , pour des raisons géométriques évoquées dans le **chapitre 3**.

La démarche proposée dans cette thèse consiste donc à discrétiser nos courbes de cristallinité et de tailles moyennes mesurées lors du cycle mécanique dans le but d'extraire des paramètres 'locaux' (densité locale des chaînes impliquées dans la cristallisation des cristallites considérées et taille de ces cristallites) associés à chacune de ces populations. Chaque population  $i$  est alors associée à une déformation



de cristallisation  $\lambda_{c,i}$  et de fusion  $\lambda_{m,i}$ . Logiquement, les déformations macroscopiques de début de cristallisation  $\lambda_c$  et déformation de fusion  $\lambda_m$  sont donc assimilées aux déformations de cristallisation et de fusion de la première population de cristallites. Cette discrétisation est réalisée via une méthode itérative présentée en **chapitre 3**. La détermination des paramètres physiques et cristallins associés à la population de cristallite  $i$  est alors rendue possible en appliquant les équations thermodynamiques prédisant la cristallisation et la fusion aux niveaux de déformation correspondant respectivement à  $\lambda_{c,i}$  et  $\lambda_{m,i}$ .

A ce stade, un point crucial de notre démarche réside dans le choix de la courbe de cristallinité (qui peut être celle mesurée à la fusion ou celle mesurée à la cristallisation) qui nous servira à calculer la valeur de la densité des chaînes impliquées dans chacune des populations de cristallites. Nous avons choisi la courbe de fusion (décharge à  $T_{amb}$ ), car elle est moins sensible au temps de l'expérience (**figure 7c, chapitre 4**). Rappelons toutefois que ce caractère instantané de la fusion devient discutable lors d'essais cycliques à haute fréquence, comme nous le verrons plus loin. Nous devons également rappeler que la forme de la courbe de fusion dépend de la déformation maximale atteinte en fin de traction, comme l'illustre la **figure 2**. Cela est probablement dû au fait que les populations de cristallites n'ont pas toutes complètement atteint leur taille saturante, menant ainsi à une fusion plus précoce au début de la rétraction (courbe noire). Notre description n'est pas capable de prédire cet écart puisque la croissance des populations de cristallites est considérée comme instantanée une fois que les déformations  $\lambda_{c,i}$  et  $\lambda_{m,i}$  sont atteintes. Remarquons ensuite que l'essai de référence, utilisé pour la détermination de la distribution de la densité de chaînes, ne nous permet probablement pas de caractériser la totalité des populations cristallisable du matériau. En effet, puisqu'aucun phénomène de saturation de l'index de cristallinité n'est observé pendant la phase de traction, nous pouvons supposer que d'autres populations de cristallites pourraient potentiellement apparaître si l'on étirait l'échantillon à des déformations supérieures.



**Figure 2.** Effet du niveau de déformation maximal sur l'allure de la courbe de fusion.

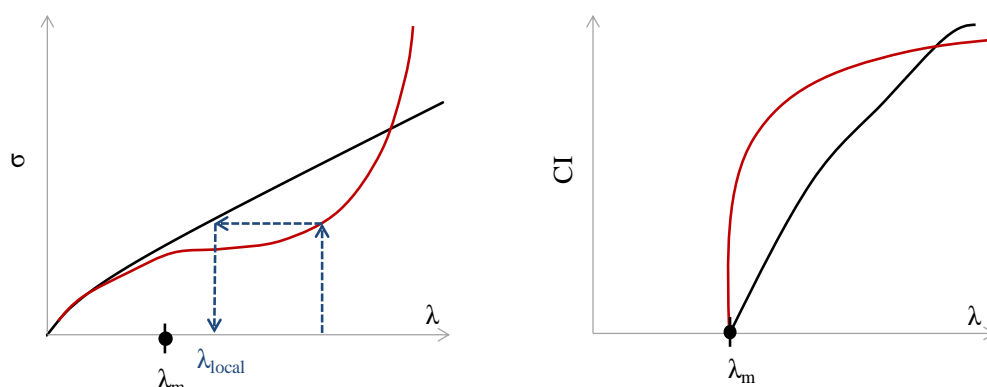
Une étude comparative de cycles mécaniques et thermiques de cristallisation-fusion réalisés au dessus du point de fusion, respectivement  $\lambda_m$  et  $T_m$ , a été menée (**figure C4, chapitre 4**). Il apparaît que ce type de cyclage n'a aucun impact sur l'allure de la courbe de fusion mais modifie notablement la courbe de cristallisation,

comme cela sera discuté par la suite. Ces essais montrent donc que la courbe de fusion est beaucoup moins sensible à l'histoire thermomécanique subie par l'échantillon que la courbe de cristallisation. Ces remarques nous confortent donc dans les choix faits pour réaliser la discrétisation.

Il nous a alors fallu estimer la façon dont les différentes populations de chaînes impliquées dans la cristallisation contribuent chacune à la réponse mécanique, c'est à dire qu'elle est le taux d'étirement local vu par chacune de ces phases. Ce couplage mécanique peut être série, parallèle (ce qui suggère un arrangement co-continue des différentes populations) ou intermédiaire. Le choix de ce modèle est déterminant. En effet, la formation de cristaux sous tension entraîne la relaxation des chaînes amorphes diminuant ainsi la contrainte mécanique, comme en témoigne l'allure de la courbe expérimentale à la décharge (**figure 3**, gauche, courbe rouge).

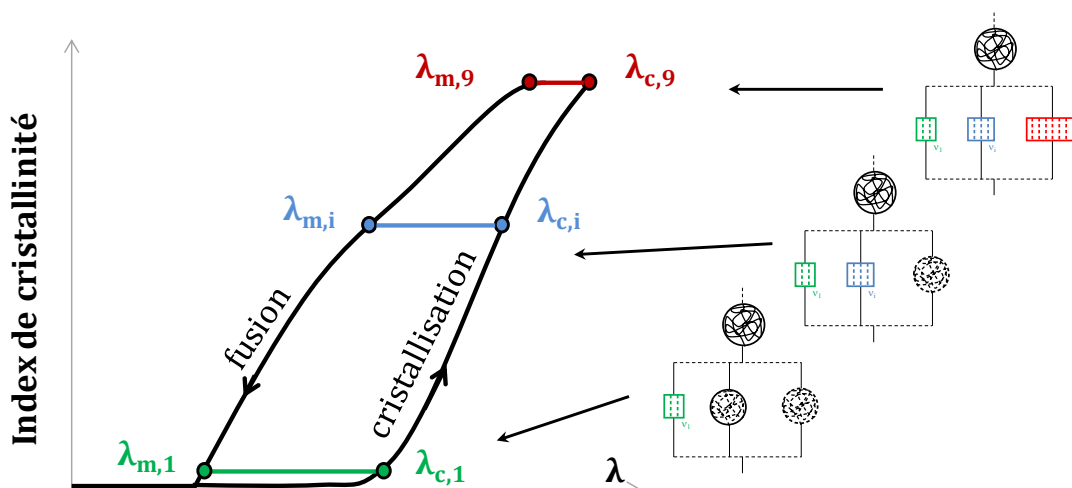
Cependant, si l'on suppose une association parallèle des différentes populations de chaînes impliqués dans la cristallisation, la relaxation consécutive à la formation d'une famille de cristallite ne modifiera pas la déformation locale des chaînes des autres populations. Dans ce cas, la réponse mécanique de chacune des phases i à une déformation macroscopique donnée, dépendra de cette déformation macroscopique (**figure 3**, gauche, courbe noire).

A l'inverse, une association série des phases de densités de chaînes élastiques différentes suppose que la relaxation de contrainte induite par la formation d'une première population de cristallite a pour effet de diminuer le niveau de déformation de toutes les chaînes amorphes. Cette déformation peut toutefois être estimée par la valeur expérimentale de la déformation atteinte dans le matériau non cristallisé, au même niveau de contrainte que celui mesuré dans le matériau cristallisé. La courbe CI tracée en fonction de la déformation locale et non plus en fonction de la déformation macroscopique est ainsi nettement redressée (**figure 3**, droite, courbe rouge) par rapport à la courbe où déformation macroscopique et déformation locale sont identiques (**figure 3**, droite, courbe noire). La densité de réticulation des différentes phases déduite de cette courbe n'est alors quasiment pas distribuée et concentrée sur les densités très élevées ( $\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{mol.cm}^{-3}$ ). Cela est en contradiction avec la nature hétérogène de notre matériau, et donc peu réaliste. Bien entendu, l'approche basée sur une association exclusivement parallèle de populations est également discutable, et un modèle hybride (série et parallèle) est probablement plus approprié. Un tel modèle était cependant trop complexe pour être développé ici, notre but étant de conserver une approche analytique simple minimisant le nombre de paramètres.



**Figure 3.** Courbe mécanique (gauche) et cristalline (droite) lors d'une rétraction à température ambiante en fonction de la déformation. Les deux approches parallèle (noir) et série (rouge) sont présentées.

Nous avons donc travaillé dans le cadre d'une association parallèle des différentes populations de chaînes. Les densités locales de chaînes déduites de notre méthode, s'étendent de  $v_9 = 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  pour la dernière population à  $v_1 = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$  pour la première population dans le cas du NR<sub>1.2</sub>. La densité moyenne de réticulation déterminée par gonflement est quant à elle d'environ  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ . Les valeurs de densité calculées pour les dernières populations sont cependant exagérément faibles par rapport à la densité moyenne du matériau (même si elles restent dans la gamme de densités moyennes de matériaux cristallisables sous tension <sup>8</sup> dans les mêmes conditions d'essai (vitesse de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  et température ambiante). Cela est attribuable au choix du modèle mécanique (association parallèle des phases), qui nous conduit à surestimer la déformation de cristallisation de chaque population. Nous le rappelons plus bas, cela n'empêche pas notre description de bien rendre compte des effets de température (**chapitre 4**). La discrétisation des courbes de taille nous permet également d'extraire des tailles 'locales' des populations de cristallites, l'analyse RX classique fournissant seulement une valeur moyennée. La taille saturante varie de  $a_{\text{sat},1} = 50 \text{ \AA}$  à  $a_{\text{sat},9} = 107 \text{ \AA}$  pour le matériau standard. Ces données nous seront également utiles quand il s'agira de décrire la cinétique de cristallisation.



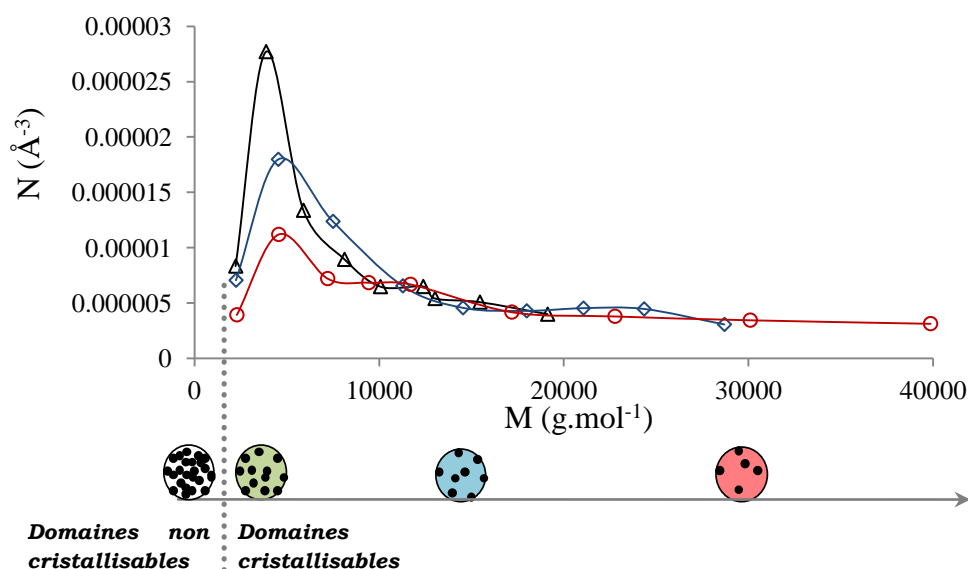
**Figure 4.** Représentation schématique du cycle de cristallinité dans l'hypothèse d'une association parallèle de populations de cristallites.

A ce stade, l'apport principal de notre approche est donc de proposer une estimation de la distribution des chaînes. Elle nous a été fort utile pour examiner les effets de température. Appliquée au matériau standard, elle permet de bien rendre compte du processus de fusion (**figure 10-11, chapitre 4**). En particulier, elle décrit bien le rôle équivalent d'une diminution de la déformation à température fixe et d'une augmentation de la température pour une déformation fixée. Cette conclusion est cependant limitée à des essais à des températures supérieures ou égales à l'ambiante. En dehors de ces conditions, le modèle tend à montrer que ce sont plutôt les dernières populations, composées des cristaux les plus grands, qui fondent en dernier, cela est en accord avec les résultats classiques de fusion de matériau semi-cristallins. Néanmoins, dans ces mêmes conditions, le modèle prédit des températures de fusion exagérément élevée, et trop distribuée (en particulier sans déformation) qui s'expliquent à nouveau par le choix d'un couplage mécanique parallèle.

#### 1.4. Des différences entre les matériaux

Nous avons appliqué la méthode ci-dessus à des matériaux contenant différents taux de soufre. La distribution de masses molaires  $M$  ( $M = \rho/v$ ) des différentes populations de cristallites est présentée en **figure 5**. La courbe du matériau standard apparaît dans le **chapitre 3**. La distribution semble d'autant plus concentrée vers les fortes densités (faibles masses molaires) que le matériau contient une quantité importante de soufre (forte densité moyenne de réticulation). Par contre la densité locale des chaînes de la première population est sensiblement la même pour l'ensemble des matériaux. Ce résultat suggère donc que la réticulation permettrait simplement une multiplication du nombre de domaines associés à la première population (**chapitre 9**). Ce résultat est cohérent avec les conclusions proposées dans la littérature. En particulier, Tosaka <sup>9</sup>, souligne aussi qu'il est nécessaire de considérer l'hétérogénéité de chaînes du matériau dans la description de la SIC, et

conclut que la densité des chaînes impliquées dans la phase cristalline de matériaux à différents taux de soufre est toujours la même. Dans notre approche, l'unicité de densité de chaînes entre les différents matériaux est un résultat beaucoup plus local, puisque n'impliquant que la première population de cristallites (~0,5% de cristallinité).



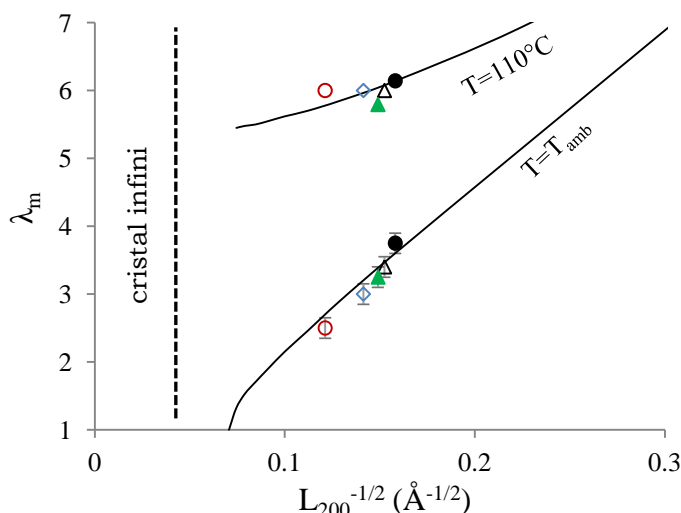
**Figure 5.** Distribution de la masse moléculaire des chaînes impliquées dans les différentes populations de cristallites pour différents matériaux : NR<sub>0.8</sub> (ronds), NR<sub>1.2</sub> (losanges) et NR<sub>1.6</sub> (triangles).

On l'observe à nouveau sur la **figure 5**, la distribution de la masse moléculaire des chaînes impliquées dans la cristallisation s'étend exagérément vers les grandes masses. Pour contourner ce problème, nous avons donc porté un intérêt particulier à la description de la première population de cristallites. En effet, les déformations de cristallisation et de fusion de cette population sont mesurées pour une valeur d'index de cristallinité égale à 0.5%, donc assimilées en première approximation aux valeurs expérimentales des déformations de début de cristallisation et de fusion du matériau. Pour cette population, la taille des cristallites est également déduite d'une lecture directe de la taille moyenne mesurée par WAXS puisqu'il est admis que, pour une déformation proche de la déformation de cristallisation ou de fusion du matériau, seule la première population existe (la méthode itérative présentée dans le **chapitre 3** n'est donc pas nécessaire). De plus, il s'agit de la seule population dont l'estimation de la déformation de cristallisation et de fusion n'est pas sensible au type de modèle choisi (série ou parallèle). Enfin, nous avons vu plus haut que la déformation de fusion de cette population, donnée essentielle à la détermination de la densité locale de réticulation, est indépendante du niveau de déformation maximale atteinte pendant la traction, ce qui n'est pas le cas pour l'ensemble du processus de fusion.

La méthode appliquée au caoutchouc synthétique montre que la densité de la première population de chaînes est proche de celle du caoutchouc naturel (**chapitre 11**). Ce résultat est assez intuitif car les deux matériaux sont réticulés avec un même taux de soufre (même densité moyenne déterminée par gonflement). Par ailleurs, dans

le cas des matériaux chargés, l'utilisation d'un facteur d'amplification (via la formule de Nielsen <sup>10</sup>) nous permet d'estimer la déformation locale subie par la matrice pour une déformation macroscopique donnée. En appliquant cette correction sur nos matériaux chargés démullinés, nous en déduisons la déformation locale de fusion de la première population de cristallites. On la trouve identique à celle de la matrice non chargée.

La densité de chaînes de la première population étant estimée pour nos différents matériaux, la démarche systématique adoptée dans les articles du manuscrit a été de proposer une prédiction de la température de fusion  $T_m$  en fonction de la déformation imposée. Nous pouvons également évaluer la stabilité des cristallites ayant cristallisé sous tension en fonction de leur déformation de fusion  $\lambda_m$ . La dépendance entre la déformation de fusion et la taille des cristallites n'est pas immédiate puisque l'énergie entropique est proportionnelle à  $\lambda^2 + 2/\lambda - 3$ . Cependant pour les grandes déformations, cette énergie évolue approximativement selon  $\lambda^2$ . Nous avons donc tracé  $\lambda_m$  en fonction de  $1/L^{1/2}$ . Puisque la même valeur de densité a été calculée pour la première population de cristallites de l'ensemble des matériaux, la même loi est utilisée. Elle est tracée pour  $T = 21^\circ\text{C}$  et  $T = 110^\circ\text{C}$  en **figure 6**, et est calculée à partir des équations présentées dans les différents articles (cf. équation 4, **chapitre 9**). Les valeurs des tailles de cristallites ont été mesurées pour  $CI \sim 0.5\%$ , c'est-à-dire proche du point de fusion  $\lambda_m$ . Des essais cycliques ont été réalisés à température ambiante ainsi que des essais de chauffage à différents niveaux de déformations :  $\lambda = 6$  pour les matériaux non chargés,  $\lambda = 5.8$  pour le  $F_{20}\text{NR}$  et  $\lambda = 6.1$  pour le  $F_{50}\text{NR}$ . Les températures de fusion  $T_m$  varient entre  $80^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$  (les valeurs précises sont indiquées dans les **chapitre 9** et **chapitre 10**). La prédiction à  $110^\circ\text{C}$  donne donc simplement une tendance. Ce graphique en **figure 6** met en évidence le fait que la stabilité thermique est très dépendante de la taille des cristallites lors d'essais à température ambiante (déformations modérées). Au contraire, cet effet de taille semble s'atténuer aux températures élevées (grandes déformations). Ce résultat s'explique simplement : la fusion a lieu lorsque l'énergie volumique stockée dans la cristallite diminue suffisamment (par augmentation de la température ou diminution de la déformation) jusqu'à égaliser les énergies de surface (cf. équation 11, **chapitre 4**). A haute température, la valeur de l'énergie entropique permettant d'assurer l'équilibre thermodynamique entre la phase cristalline et la phase amorphe (point de fusion) reste donc nécessairement élevée, même dans le cas d'un cristal infini (énergies de surface nulles). Ainsi, une variation de la taille des cristallites aura un effet négligeable sur la valeur de cette énergie entropique et donc sur la valeur de la déformation de fusion.

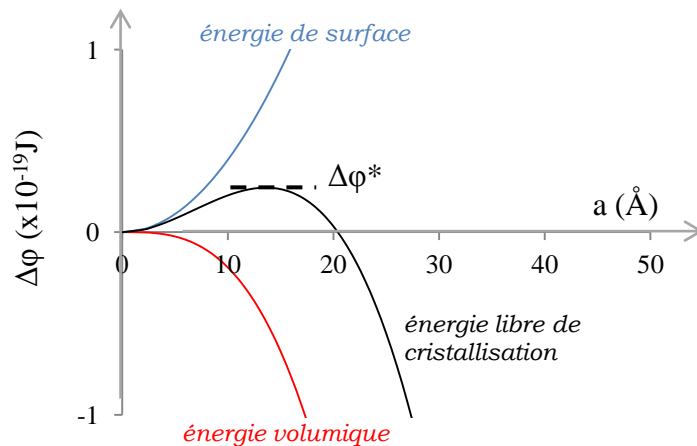


**Figure 6.** Déformation de fusion en fonction de  $L_{200}^{-1/2}$  pour différents matériaux : NR<sub>0.8</sub> (ronds vides), NR<sub>1.2</sub> (losanges vides), NR<sub>1.6</sub> (triangles vides), F<sub>20</sub>NR<sub>1.2</sub> (triangles pleins) et F<sub>50</sub>NR<sub>1.2</sub> (ronds pleins).

## 2. Introduction d'un modèle cinétique de cristallisation

### 2.1. Bases du modèle de nucléation

La description précédente se cantonnait au processus de fusion, supposé s'opérer de façon instantanée pour les temps expérimentaux étudiés jusqu'à présent (temps de rétraction ou temps de chauffe de l'ordre de  $10^3$  secondes). La condition de fusion était alors simplement déduite de l'équilibre énergétique entre la phase cristalline et la phase amorphe. La cristallisation est un phénomène plus complexe à aborder de par son aspect cinétique. Elle est le résultat de la nucléation d'un germe jusqu'à sa taille critique et de sa croissance jusqu'à une taille que les expériences suggèrent finie à un niveau de déformation donnée. Nous avons donc opté pour un mécanisme de nucléation primaire (pas de germe préexistant), celle-ci s'effectuant sans direction orthogonale préférentielle ( $a^* = b^*$ ), et ceci pour l'ensemble des populations de cristallites. Cette nucléation consiste en la création d'un volume cristallin et donc nécessairement d'une surface entre le cristal et l'amorphe. Les énergies volumiques (énergie entropique et énergie enthalpique) dans les conditions favorables à la cristallisation abaissent l'énergie libre de cristallisation contrairement à l'énergie de surface qui s'oppose à la formation du germe. Ces deux effets antagonistes concourent de manière classique à l'existence d'une barrière d'énergie pour la cristallisation (**figure 7**).



**Figure 7.** Processus de nucléation de la première population de cristallites à  $\lambda_{c,1} = 4,4$  et température ambiante.

Plus cette barrière est faible, plus la probabilité de nucléation est grande (équation 4, **chapitre 5**). Une augmentation du temps expérimental permet donc d'augmenter cette probabilité, la déformation et la température étant fixées. En outre, pour un temps d'essai donné, la nucléation sera favorisée en augmentant la déformation (par diminution de l'énergie entropique des chaînes amorphes) ou en abaissant la température (par diminution de l'enthalpie de cristallisation).

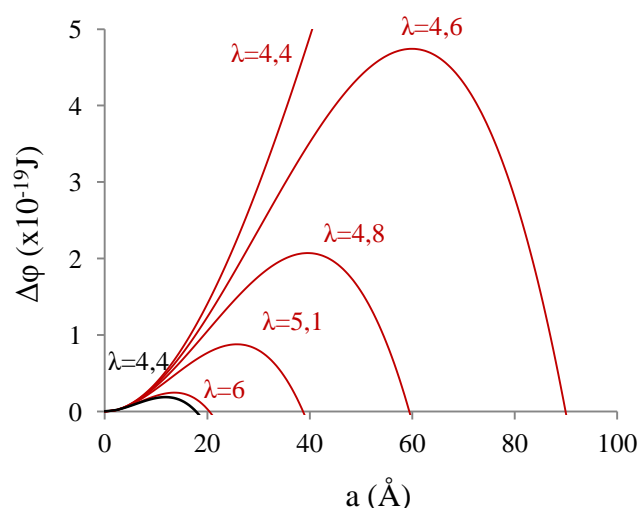
## 2.2. De la nucléation décrite par un critère

Notre modèle a d'abord considéré une croissance instantanée, par rapport au temps de nucléation. Cette hypothèse paraît raisonnable lorsque sont considérées des expériences de traction à des vitesses relativement lentes (telles que celles présentées dans les **chapitre 3** et **chapitre 4**) et des températures autour ou supérieures à l'ambiante. Nous avons en effet vérifié que, lors d'un arrêt de la déformation d'un échantillon ayant cristallisé sous tension à température ambiante avec une vitesse de traction assez lente ( $\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), le retard de cristallisation à l'état relaxé est accompagné d'une augmentation du nombre moyen de cristallites alors que leur taille ne varie pas (**figure 1, chapitre 4**). Par ailleurs, pour ces temps d'expériences relativement longs ( $10^3$  secondes) associés à des températures élevées par rapport à la température de transition vitreuse  $T_g \sim -73^\circ\text{C}$ , on considère que la diffusion des chaînes n'est pas limitante (pas d'effet cinétique liés au temps de relaxation des segments de chaîne). Enfin, les réseaux élastomères sont suffisamment réticulés pour que le nombre d'enchevêtrements libres soit a priori négligeable, il paraît également raisonnable, dans un premier temps, de ne pas considérer l'implication de leur dynamique dans le processus de SIC.

Nous n'avons donc considéré la nucléation que du point de vue énergétique. A un niveau de barrière d'énergie est associé un temps de nucléation. Nous avons alors assimilé le temps de l'expérience au temps associé à la nucléation. En d'autres termes, nous avons considéré que l'apparition d'une population donnée de cristallites intervient quand le niveau d'énergie de leur nuclei atteint la barrière d'énergie (et donc quand la dérivée de cette énergie par rapport à leur taille est nul). Selon cette



approche il est possible d'extraire les valeurs de la barrière d'énergie, et d'un rayon critique, associé à chacune des populations de cristallites (**figure 5, chapitre 3**). Il est alors possible d'admettre que la même population donnée de cristallites apparaîtra, au bout d'un même temps d'expérience, pour des conditions de températures différentes pour la même barrière d'énergie à franchir (corrigée de la variation relative de température). Au final, le choix d'un tel critère signifie qu'une diminution de l'énergie enthalpique relative à une augmentation de la température d'essai doit être parfaitement compensée par une augmentation de l'énergie entropique, c'est-à-dire une augmentation de la déformation. En d'autres termes, cela signifie que pour un temps d'expérience donné, les cristallites sont formées à une plus haute température lorsque l'échantillon est étiré à une plus grande déformation (cf. illustration en **figure 8**).



**Figure 8.** Estimation de la barrière d'énergie qu'il faut franchir pour autoriser la nucléation de la première population de cristallites lorsque l'échantillon est étiré à 80°C et à différentes déformations (courbes en rouge) et à 21°C pour l'élongation  $\lambda = 4,4$  (courbe en noir).

Nous sommes ainsi parvenus à décrire correctement l'équivalence entre une traction et un refroidissement sur le processus de cristallisation du matériau standard. Les courbes expérimentales de taille moyenne des cristallites et de cristallinité lors d'un refroidissement à l'état déformé sont en effet relativement bien prédites (**figure 5, chapitre 4**), de même que la prédiction de la température de cristallisation  $T_c$  en fonction de la déformation de cristallisation  $\lambda_c$  pour des systèmes chargés et non chargés (**figure 9, chapitre 10**). Pour ces derniers, l'application d'un facteur d'amplification approprié permet de considérer que la déformation locale de début de cristallisation à température ambiante ne dépend pas de la quantité de charges introduites dans le matériau, démarche que l'on retrouve régulièrement dans la littérature <sup>11, 12</sup>. Notre modèle suggère alors que cette déformation locale de début de cristallisation reste aussi indépendante de la quantité de charges lorsque les températures d'essai sont plus élevées (jusqu'à 80°C), ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux.

Bien évidemment, il est facile de trouver des limitations à nos prédictions. En premier lieu, les expériences *in situ* mettent en évidence un effet mémoire lors de cycles mécaniques et thermiques réalisés au-dessus de  $\lambda_m$  et  $T_m$ . Dans ces deux types d'essai, la cristallisation intervient à une déformation beaucoup plus faible que lors d'une cristallisation initiée à partir d'un état totalement amorphe. Cela suggère une mémoire de l'orientation des chaînes ayant préalablement cristallisé sous tension, qui favoriserait la nucléation des cristallites en abaissant la barrière d'énergie à franchir. C'est une observation qui sera importante quand il s'agira de discuter de la cristallisation lors de cycles de traction dynamiques à hautes fréquences.

L'extension du modèle aux faibles températures (en dessous de l'ambiante) montre une inversion de l'ordre d'apparition des populations de cristallites (**figure C1, chapitre 4**). Cela est cohérent avec l'idée que la cristallisation thermique est plus rapide dans des chaînes moins réticulées. Cependant, il suggère aussi une distribution assez large des températures de cristallisation à  $\lambda = 1$ . En particulier, la valeur de la température de cristallisation de la dernière population de cristallites estimée à 15°C est anormalement élevée pour le temps d'expérience considéré ( $\sim 10^3$  s). La littérature, en particulier l'étude de Bekkedahl<sup>13</sup> montre en effet qu'une année est nécessaire pour observer les signes d'une cristallisation thermique sur un échantillon stocké à 13°C. Nous pouvons donner deux explications à cela. En premier lieu, nous l'avons déjà dit, l'estimation de la distribution de densités de chaînes est exagérément élargie par le choix de notre modèle mécanique. De plus, il est possible que le temps de diffusion des chaînes ne soit pas complètement négligeable dès que l'on abaisse un peu la température.

### 2.3. D'une description analytique de la cinétique de SIC

Il nous a paru utile d'étendre ensuite notre description à des températures plus basses et des vitesses de sollicitations plus rapides. En effet, via des méthodes simples directes et indirectes (mécanique et thermique), nous avons pu accéder à la déformation de début de cristallisation  $\lambda_c$  (dont on notera que l'estimation est assez peu sensible à la méthode utilisée) sur une large gamme de vitesses, permettant ainsi de faire le lien entre les essais classiques à vitesses lentes, et ceux à fréquence élevées. Quelques valeurs de  $\lambda_c$ , mesurées pour différents matériaux lors d'essais de traction monotone, sont synthétisées en **figure 9**.

Cela nous a conduit à expliciter un peu plus la cinétique de la SIC (déjà présente via notre critère basé sur la barrière d'énergie). Une équation de type Hoffman-Lauritzen, reprise de la littérature est proposée. Nous avons fait le choix de ne considérer que la cristallisation primaire. Dans la formulation choisie intervient un terme de diffusion qui traduit le ralentissement de la cristallisation à basse température, du fait d'une mobilité des chaînes trop restreinte. Par souci de simplification, nous avons considéré que le terme pré-exponentiel dans l'équation est le même pour l'ensemble des populations. Une conséquence de cette simplification est que la cinétique de cristallisation à l'état non déformé est la même pour toutes les populations, quelle que soit la température ; ce qui est donc, de fait, différent de ce qui avait été déduit de notre approche précédente. La vérité est sans doute entre ces deux approches extrêmes : il est en effet avéré que la cinétique de cristallisation

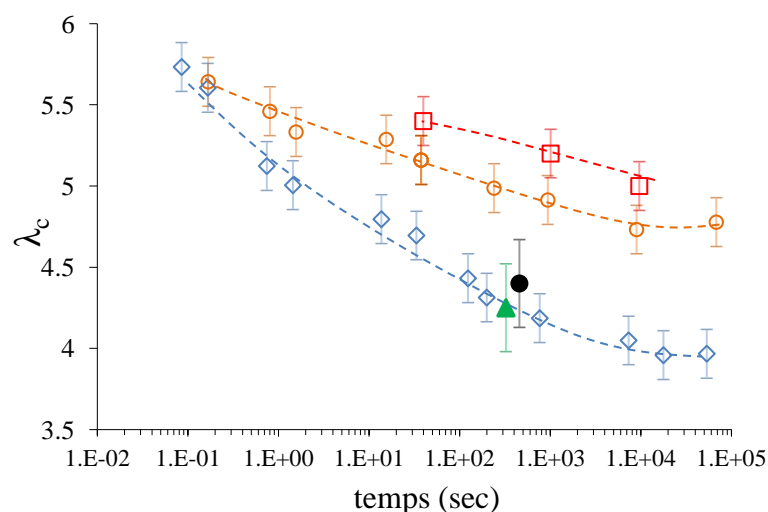
thermique dépend de la densité du réseau élastomère <sup>14</sup>, mais aussi que les densités de chaînes impliqués dans la cristallisation (et donc le domaine de température de cristallisation thermique) sont beaucoup moins distribuées que ne le suggère notre première approche.

Le parti pris est donc ici de s'intéresser uniquement à l'apparition des premières populations de cristallites (cf. exemple présenté en **figure C4, chapitre 11**). Par ailleurs, nos essais de traction jusqu'à  $\lambda_c$  sont assimilés à un essai de déformation instantanée suivi d'un maintien pendant un temps que nous assimilons au temps de traction nécessaire pour atteindre  $\lambda_c$ . Notre description prédit alors naturellement qu'à une température donnée, le temps nécessaire à la cristallisation est d'autant plus court que la déformation imposée est grande. Cela se justifie facilement par une augmentation de l'énergie entropique avec la déformation, ce qui a pour effet d'abaisser la barrière d'énergie et donc de diminuer le temps de nucléation. Cette évolution de  $\lambda_c$  avec le temps de traction est bien décrite par le modèle, appliqué au matériau standard (**figure 14, chapitre 5**). La courbe obtenue permet en outre de distinguer deux régimes en fonction du temps de traction. Pour les temps explorés les plus longs [ $10^3$  s,  $10^5$  s], l'augmentation de  $\lambda_c$  est faible, et l'on retrouve bien ici ce que l'on a qualifié dans la thèse de régime « quasi-statique », correspondant à la majorité des essais de traction de la littérature. Pour les temps plus courts [ $10^{-2}$  s,  $10^3$  s], la dépendance de  $\lambda_c$  avec la vitesse devient plus significative et l'on peut alors parler de régime « dynamique ».

## 2.4. Cinétique et paramètres matériaux et d'essai

Les déformations de début de cristallisation d'échantillons de NR et d'IR identiquement réticulés, convergent lorsque la vitesse d'essai augmente (**figure 9**). Conformément aux conclusions de la littérature, nous avons attribué la plus faible aptitude du caoutchouc synthétique à cristalliser sous tension à des défauts de microstructure (branchements et faible stéréorégularité des chaînes). Ces défauts ont pour effet d'abaisser la température de fusion du cristal infini et donc la valeur de l'énergie enthalpique. Malgré cette différence, nous trouvons néanmoins que la densité de chaînes impliquées dans la formation des premières cristallites est identique pour les deux matériaux. Leur énergie de déformation est donc la même pour une température et une déformation données. La convergence des déformations de début de cristallisation entre le NR et l'IR aux grandes déformations s'explique donc simplement par la contribution croissante du terme entropique dans l'expression de l'énergie de cristallisation, ce qui atténue les différences de température de fusion du cristal infini.

On comprend également que l'effet de la température d'essai sur la cinétique de SIC est comparable à celui du changement NR IR. En effet, l'énergie de cristallisation augmente lorsque l'on diminue la température de fusion du cristal infini, ou lorsque l'on augmente la température d'essai. Comme dans le paragraphe précédent, on comprend alors aisément pourquoi l'effet de la température est également atténué à des vitesses d'essai élevées.



**Figure 9.** Déformation de début de cristallisation de différents échantillons : NR (losanges vides), F<sub>20</sub>NR (rond plein), F<sub>50</sub>NR (triangle plein), IR (ronds vides) étirés à l'ambiante, et NR étiré à 50°C (carrés vides). Pour les matériaux chargés, la déformation est locale (calculée à partir de la formule de Nielsen).

L'interprétation de la cinétique de SIC devient plus difficile lorsque l'on s'intéresse à l'influence du degré de réticulation. Pour des essais réalisés à température ambiante et des temps d'expérience de l'ordre de  $10^3$  s, les déformations de début de cristallisation d'échantillons réticulés à différents taux de soufre sont semblables. Ceci est en accord avec la littérature et cohérent avec les résultats précédemment déduit des courbe de fusion, qui suggèrent que les densités de chaînes impliquées dans la formation de la première population de cristallites sont similaires entre ces différents matériaux (**figure 6**). Cependant, la déformation de début de cristallisation du matériau contenant le plus petit taux de soufre (NR<sub>0.8</sub>) devient plus faible que celle des matériaux plus réticulés, pour les temps d'expérience les plus longs ( $10^4$  s /  $10^5$  s) mais également pour les temps les plus courts ( $10^{-1}$  s / 1 s) (**figure 8, chapitre 9**). Pour les temps courts, cette tendance peut être attribuée à des effets viscoélastiques : le blocage d'enchevêtrements libres, présents dans les domaines peu réticulés du matériau peuvent agir, pour des vitesses suffisamment rapide, comme des points d'ancrage supplémentaires pour la formation de germes cristallins, tout en permettant la formation de cristallites de plus grandes tailles. Les effets aux temps longs sont plus difficiles à interpréter. Pour ce faire, une analyse plus fine de la microstructure du réseau de chaînes (par RMN par exemple) nous parait indispensable.

### 3. Interprétation des essais dynamiques RX in situ

Les dispositifs expérimentaux permettant la détection de la cinétique de cristallisation du caoutchouc naturel sont peu fréquents car difficiles à mettre en place d'un point de vue technique. Ils doivent enregistrer des clichés de diffraction dans des temps de traction avoisinant la dizaine de millisecondes. Un des enjeux majeurs de cette thèse a donc été de développer une machine de traction adaptée à la mesure de la cinétique de cristallisation sous tension (**chapitre 6**).

### 3.1. Retour sur l'hypothèse de croissance instantanée

Notre description initiale, s'intéressant aux hétérogénéités de réseau, suggérait que la cristallinité était le résultat d'une nucléation successive de populations de cristallites dont la croissance était supposée instantanée. A température ambiante, ces populations de cristallites étaient de taille finale croissante, ce qui se traduisait par une augmentation progressive de la taille moyenne des cristallites. Il est remarquable que les courbes de taille moyenne en fonction de CI, issues des essais dynamiques se superposent avec celle trouvées par un essai de traction basse vitesse, et ce, quelle que soit la fréquence d'essai, et ce même si la cristallinité finale est plus faible (**chapitre 8**). Cela signifie que le schéma de nucléation successive des populations de cristallites peut également s'appliquer dans les conditions dynamiques. En particulier, cela suggère que la croissance (dans le domaine de température testé, c'est-à-dire au-dessus de l'ambiante) n'est pas le phénomène limitant.

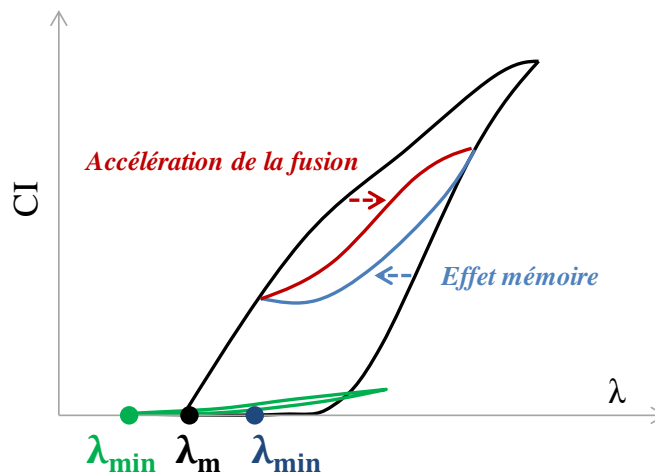
### 3.2. Principales caractéristiques des courbes de cristallinité

Nous distinguons systématiquement deux cas d'étude selon que le cycle est réalisé en totalité ou seulement en partie au dessus de la déformation de fusion  $\lambda_m$ . La **figure 10** donne une vue schématique de ces deux situations typiques d'un cycle dynamique réalisé à la plus basse fréquence (2 Hz). Pour un cycle dont le minimum de déformation  $\lambda_{\min}$  est en dessous de  $\lambda_m$ , la cristallinité est inférieure ou égale à celle mesurée lors d'un essai de traction à vitesse lente. Les cristallites étant alors complètement fondues à chaque cycle, l'augmentation de la fréquence va conduire à une baisse de sa cristallinité du fait d'un temps de sollicitation de plus en plus court par rapport au temps nécessaire à leur réapparition (c'est-à-dire à leur nucléation). Lorsqu'au contraire,  $\lambda_{\min}$  est au-dessus de  $\lambda_m$ , on peut mesurer lors de la phase de traction une cristallinité plus élevée, à une déformation donnée, que celle mesurée lors de la traction (sauf pour les valeurs finale et maximale de déformation du cycle). Cet effet correspond à l'effet mémoire déjà remarqué pour des temps d'expérience plus longs ( $10^3$ s), (**figure 9, chapitre 3**). Enfin, en raison d'une sollicitation trop rapide par rapport au temps nécessaire à la nucléation des cristallites, on pourra aussi observer une diminution de la cristallinité à  $\lambda_{\max}$ .

### 3.3. Une cinétique de fusion

Nous avons également constaté que pour des fréquences élevées, la courbe de fusion mesurée lors du cycle dynamique est décalée vers des déformations plus grandes par rapport à la courbe de fusion du cycle lent (**figure 10**). Ce décalage est probablement dû à des temps d'essai trop courts, ne permettant pas la réorganisation des chaînes amorphes autour des cristallites, limitant ainsi la stabilité thermique des cristallites qu'elles entourent. On notera qu'un tel commentaire n'est pas en contradiction avec celui du paragraphe 3.1 si on considère que cette réorganisation concerne une échelle plus grande que celle des cristallites.

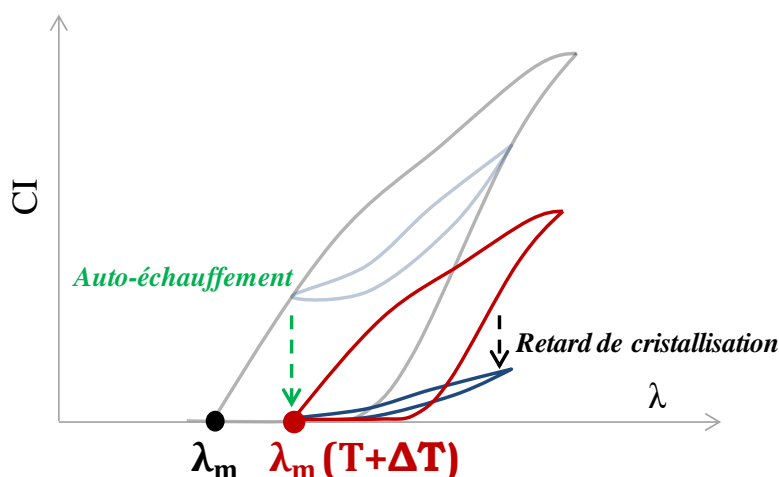
Par ailleurs, nous noterons que cette accélération de la fusion ne semble pas affecter la valeur de l'index de cristallinité au minimum de déformation  $\lambda_{\min}$ . En effet, cet index mesuré pour un cycle à 2Hz, est très similaire à celui mesuré pour la même déformation, sur la courbe de fusion du cycle lent ; nous l'avons constaté à de multiples reprises : pour le matériau standard (**figure 8, chapitre 8**), pour le matériau chargé à 50pce (**figure 13, chapitre 10**) ou pour le matériau synthétique (**figure 12, chapitre 11**). A nouveau ce résultat reste en accord avec nos interprétations précédentes. En effet, le cycle implique un ensemble de populations qui cristallisent pendant la traction et fondent pendant la rétraction. Pour un cycle dynamique réalisé au-dessus de  $\lambda_m$ , l'index de cristallinité mesuré à la déformation minimale du cycle est donc le résultat de la cristallisation des populations dont la déformation de fusion est inférieure à  $\lambda_{\min}$ . Ces dernières ne sont donc pas concernées par les cycles dynamiques (et leur fréquence).



**Figure 10.** Représentation schématique de cycles dynamiques réalisés au dessus et au dessous de la déformation de fusion  $\lambda_m$ .

### 3.4. De l'auto-échauffement

Contrairement à ce qui est attendu, l'index de cristallinité à  $\lambda_{\min}$  diminue avec la fréquence du cycle (cf. illustration **figure 11**). Or, la seule raison amenant à une diminution du taux de cristallinité - hormis les effets de vitesse discutés précédemment et qui ne peuvent être impliqués ici - est une augmentation de la température. La température de l'enceinte d'essais étant fixée, cette chute de l'index de cristallinité à  $\lambda_{\min}$  s'explique par un phénomène d'auto-échauffement de l'échantillon. Ce dernier a été estimé par une mesure par Infra Rouge de la surface de l'échantillon. De la connaissance de cette température, on peut alors estimer la valeur présumée de la nouvelle déformation de fusion  $\lambda_m$  via les équations thermodynamiques précédentes (cf. **figure 6**). Nous avons trouvé que cette déformation de fusion corrigée est proche de la valeur de  $\lambda_{\min}$  du cycle dynamique, ce qui conforte ainsi notre interprétation.



**Figure 11.** Représentation schématique de l'effet combiné de l'auto-échauffement et du retard de cristallisation induits par une augmentation de la fréquence des cycles.

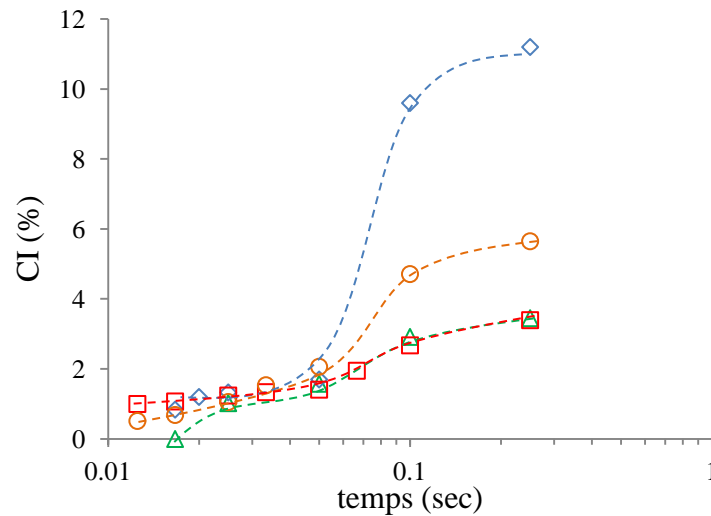
La courbe en rouge schématise le cycle de cristallinité pour une température correspondant à la température de l'échantillon auto-échauffé pendant le cycle dynamique (bleu).

### 3.5. Des paramètres matériaux dans les essais dynamiques

Notre analyse s'est donc poursuivie par l'étude des paramètres matériaux. Les résultats en **figure 12** montrent que les courbes de cristallisation entre un échantillon de NR, d'IR et de NR chauffé à 50°C, se superposent aux temps les plus courts. Nous avons vérifié par mesures infrarouge que, pour une fréquence d'essai donnée et des conditions de chargement identiques, l'auto-échauffement ne dépend pas de la température initiale de l'échantillon (**figure 9, chapitre 8**), ni même de la nature du matériau (**figure 11, chapitre 11**). Ces résultats prouvent à nouveau que pour des vitesses élevées, la cinétique de début de cristallisation est similaire entre les matériaux naturel et synthétique. Ces résultats sont cohérents avec notre discussion de la partie 2.4 de ce chapitre.

Concernant les systèmes chargés, nous avons pris soin de solliciter les matériaux aux mêmes déformations locales que la matrice, dans le cadre de la correction de Nielsen. Les systèmes chargés s'échauffent beaucoup plus que la matrice seule pour un niveau de déformation local identique (**figure 12, chapitre 10**); la comparaison des cinétiques en est donc plus délicate. Corrigés des effets d'auto-échauffement et des effets d'amplification de la déformation, ces résultats suggèrent que les cinétiques de début de cristallisation des matériaux chargés et non chargés sont très similaires.

L'influence du degré de réticulation a également été explorée. Un résultat très intéressant, et déjà entrevu lors des essais plus classiques, est que la cristallinité atteinte lors du cycle dynamique pour le matériau le moins réticulé (NR<sub>0.8</sub>) est plus élevée que celle atteinte lors du cycle lent (**figure 13, chapitre 9**). Ce résultat reste à confirmer. Par ailleurs il indique la présence d'effets viscoélastiques qui ne sont jusqu'à présent pas intégrés dans une modélisation de la cristallisation sous tension.



**Figure 12.** Index de cristallinité en fonction du temps de traction mesurée au maximum de déformation ( $\lambda_{\max} = 5.7$ ) lors d'essais dynamiques pour un échantillon de NR à testé à 21°C (losanges), à 50°C (carrés), un échantillon d'IR (ronds) et un échantillon de NR chargé à 50pc de noir de carbone (triangles).

#### 4. Conclusions et perspectives

Cet ultime chapitre avait pour but de discuter de l'ensemble de la démarche adoptée dans cette thèse. Nous avons argumenté le choix de notre description thermodynamique de la cristallisation sous tension et de ses paramètres. Via cette description et la comparaison de ses prédictions avec nos données expérimentales, nous avons pu discuter d'un certain nombre de phénomènes associés à cette SIC, en fonction de paramètres matériaux et d'essai.

Nous devons cependant admettre que nous n'avons proposé qu'une description parcellaire de la SIC en conditions dynamique, même si nous en avons, selon nous, identifié les principaux phénomènes (effet mémoire, accélération de la fusion à grande vitesse, auto-échauffement). A l'issue de cette étude, une information qui semble primordiale est le niveau de déformation locale vue par les domaines cristallins. La connaissance de cette déformation est en effet nécessaire pour aboutir à une description fidèle du couplage entre la mécanique et la thermodynamique de la cristallisation. Les travaux de la littérature exploitant les clichés de diffraction pour en extraire l'orientation de la phase amorphe reste discutable, et ne conduisent dans tous les cas, qu'à des valeurs moyennées. D'autres techniques sont envisageables, comme la RMN du solide qui permet déjà, moyennant des traitements encore en développement, une estimation de la distribution des longueurs de chaînes entre nœuds.

Nous avons suggéré dans le chapitre 5 que la diffusion des chaînes pouvait jouer un rôle dans la cinétique de cristallisation lors d'essais de traction monotones réalisés à très hautes vitesses. Cependant, cet aspect a été généralement passé sous silence dans nos discussions qui ont mis l'accent sur la cinétique de nucléation. D'après la littérature, les temps de relaxation normale (vibration de la chaîne dans sa longueur) apparaissent proches des temps caractéristiques mis en évidence lors des essais



dynamiques. Il serait donc utile d'étudier plus précisément ces temps par des essais de spectrométrie diélectrique sur des échantillons pré-étirés à des déformations induisant de la cristallinité.

Du point de vue théorique, une approche macroscopique telle que celle que nous avons utilisé mériterait d'être approfondie en y intégrant de manière plus réaliste le couplage entre la mécanique et la thermodynamique, mais aussi la thermique. Cela peut être développé en parallèle avec une approche plus locale de la modélisation qui doit justement permettre d'affiner ces couplages. Une des difficultés à surmonter est la prise en compte des contraintes topologiques créées par les nœuds chimiques et d'enchevêtrements qui est, selon nous l'ingrédient indispensable pour expliquer la saturation de taille des cristallites, les phénomènes contradictoires de durcissement et de relaxation de contrainte visible sur les courbes de traction pendant la cristallisation.

Enfin, d'un point de vue plus pratique, nous avons pu constater que les élastomères sous-réticulés présentent un comportement assez singulier vis-à-vis de la cristallisation, en particulier aux hautes vitesses de sollicitation. Il serait intéressant de le confirmer puisque cela peut avoir des implications technologiques.

## 5. Références

1. B. C. Edwards, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **13** (7), 1387-1405 (1975).
2. J. Hoffman, G. Davis and J. Lauritzen Jr, (3Plenum Press, New York, 1976).
3. E. N. Dalal, K. D. Taylor and P. J. Phillips, *Polymer* **24** (12), 1623-1630 (1983).
4. M. Yamamoto and J. L. White, *Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics* **9** (8), 1399 (1971).
5. S. Kawahara, Y. Inomata, Y. Tanaka and N. Ohya, *Polymer* **38** (16), 4113-4116 (1997).
6. L. R. G. Treloar, *The physics of rubber elasticity*. (Oxford, UK, 1975).
7. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **15** (6), 397-408 (1947).
8. J. M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal and C. Gauthier, *Polymer* **48** (4), 1042-1046 (2007).
9. M. Tosaka, *Macromolecules* **42** (16), 6166-6174 (2009).
10. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.* **10** (1), 97 (1966).
11. J. M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy and Y. Bomal, *Polymer* **48** (23), 6893-6901 (2007).
12. S. Poompradub, M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *J. Appl. Phys.* **97** (10) (2005).
13. N. Bekkedahl and L. A. Wood, *J. Chem. Phys.* **9** (2), 193-193 (1941).
14. J. M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal and C. Gauthier, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **45** (8), 955-962 (2007).

# Conclusion générale

La cristallisation sous tension (SIC) du caoutchouc naturel (NR) a fait l'objet d'un nombre considérable d'études depuis sa découverte il y a près d'un siècle. Cependant, la compréhension intime du phénomène en condition d'usage (grandes vitesses de sollicitation) s'est heurtée au peu de méthodes expérimentales ad hoc permettant de l'analyser. Pour cette raison, il existe peu d'information dans la littérature concernant le comportement du caoutchouc à des vitesses de sollicitation proches des temps caractéristiques de cristallisation. D'une façon plus générale, il n'y a pas, à ce jour, de description permettant de comprendre les mécanismes de cristallisation du caoutchouc naturel quelle que soit la nature des sollicitations thermomécanique.

Cette thèse avait donc pour objectif de contribuer à cette compréhension par un apport de nouvelles données expérimentales, en particulier grâce à des essais dynamiques à grandes vitesses. Pour répondre à cet objectif, nous avons développé, au sein du laboratoire MATEIS, une machine de traction dynamique permettant de déformer des échantillons d'élastomères à des vitesses de sollicitation pouvant aller jusqu'à 290s<sup>-1</sup>. La gamme de vitesses accessibles nous a permis d'atteindre les temps caractéristiques de cristallisation de tous nos échantillons. Les essais ont été réalisés sur des matériaux consciencieusement choisis et élaborés dans le but précis de répondre aux problématiques connues de la littérature, mais également dans un souci de se rapprocher du matériau standard tel qu'utilisé dans l'industrie pneumatique. Quatre matériaux à base de caoutchouc naturel avec des taux de soufre variables ont été élaborés et deux matériaux chargés comportant des taux de noir de carbone différents. Nous avons également étudié un matériau synthétique à base de polyisoprène (IR) cristallisant sous tension pour pouvoir comparer ses performances à celle du NR.

Les essais dynamiques sont, de premier abord, relativement difficiles à interpréter, en raison de la complexité de l'histoire thermomécanique subie par les échantillons. Un travail conséquent a donc été d'abord réalisé afin de comprendre l'influence de différents paramètres (effet d'une pré-charge, effet de la température, effet de la vitesse de sollicitation..) lors d'essais à basse vitesse. Fort de cette expérience les mêmes échantillons ont pu être évalués lors des essais dynamiques à fréquences élevées.

Notre démarche globale repose sur une approche expérimentale basée sur une analyse fine de la microstructure cristalline, mesurée par diffraction des rayons X lors d'essais mécaniques in situ, et sur une approche thermodynamique théorique de la SIC. L'ensemble des nouvelles données expérimentales obtenues pour des histoires thermomécaniques variées nous a permis d'enrichir progressivement le modèle thermodynamique initial, dans le but ultime de comprendre les mécanismes de cristallisation développés lors des essais dynamiques in-situ réalisés avec la machine de traction dynamique. La démarche générale que nous avons adoptée est développée

en détail dans l'ultime chapitre de cette thèse, où nous rappelons aussi succinctement les principaux résultats obtenus.

Dans un premier temps, des mécanismes généraux associés à la cristallisation et la fusion lors d'un cycle mécanique à température ambiante et en vitesse de traction lente ( $10^{-3}\text{s}^{-1}$ ) ont été identifiés. Nous avons proposé que la cristallisation pendant la traction consiste en l'apparition de populations cristallines conditionnée par l'hétérogénéité de réticulation des échantillons. Ainsi, des populations apparaissent successivement lors de l'étirement d'un échantillon dans des zones où la densité de réticulation locale est de plus en plus faible. La fusion pendant la rétraction se fait par disparition successive de ces mêmes populations mais dans un ordre inverse (les grosses cristallites fondent les premières).

Nous avons ensuite montré que le processus de cristallisation lors d'un refroidissement à l'état déformé est identique à celui observé pendant la traction à température ambiante. Lors d'un cycle mécanique, ce processus semble nettement accéléré dès lors que ce cycle est réalisé au-dessus de la déformation de fusion, ou de façon similaire lorsqu'un cycle thermique est réalisé au-dessus de la température de fusion. Nous attribuons ces deux phénomènes très semblables à un effet mémoire dû à l'alignement rémanent des chaînes.

Par la suite, la prise en compte d'un terme de diffusion des chaînes polymère nous a permis de décrire nos essais combinant les effets de vitesse et de température. Nous proposons alors que la cinétique de SIC est essentiellement pilotée par la nucléation. Cette cinétique s'accélère aux grandes déformations en raison d'une contribution croissante de l'énergie entropique de déformation dans le processus de nucléation.

Grâce à notre montage expérimental de tests dynamiques nous avons pu, pour la première fois caractériser le phénomène de SIC lors de cycles mécaniques à grandes vitesses de sollicitation. La combinaison de l'effet mémoire et de l'accélération de la fusion pendant le cycle entraîne une nette diminution voire une disparition de l'hystérèse cristalline. En outre, l'auto-échauffement, qui augmente progressivement avec la fréquence du cycle, tend à supprimer l'effet mémoire en provoquant le passage du cycle en dessous de la déformation de fusion. De plus, lorsque les cycles sont effectués en dessous de la déformation de fusion, la disparition progressive de la cristallinité avec la fréquence est due aux effets concomitants de l'auto-échauffement et de la vitesse sur le processus de nucléation.

Dans une dernière partie, nous avons comparé nos différents matériaux, pour des conditions d'essai variant du simple cycle en traction lente et température ambiante au cycle dynamique réalisé à hautes fréquences. Nous montrons que la cristallisation sous tension est favorisée à hautes vitesses pour le matériau le moins réticulé. Nous attribuons cet effet au blocage d'enchevêtrements libres qui jouent alors le rôle de points d'ancrage pour la nucléation de nouvelles cristallites.

Nous observons ensuite que l'influence de l'adjonction de charges peut s'interpréter facilement si l'on tient compte de l'amplification de déformation induite par les charges. On constate alors une similitude au niveau des amorçages de cristallisation entre matrice brute et matrice chargée.

Enfin, l'un des autres résultats marquant est l'observation expérimentale de la convergence des cinétiques de cristallisation du caoutchouc naturel et synthétique à grande déformation. Ce phénomène a pu être justifié par le modèle thermodynamique développé dans cette thèse. Ce dernier suggère que la contribution de l'énergie entropique de déformation associée à la nucléation, qui est sensiblement la même entre les deux matériaux, devient prépondérante aux grandes déformations devant toutes les autres dépendances.

A l'issue de cette thèse, nous constatons que la maîtrise des outils thermodynamiques permettant d'estimer les énergies mises en jeu lors de la cristallisation, paraît essentielle pour la compréhension de la SIC dans différentes conditions d'étude, en particulier avec des grandes vitesses de sollicitation pour lesquelles la littérature est, à l'heure actuelle, peu diserte. En outre, cette approche doit nécessairement être couplée à une analyse fine de la microstructure cristalline lors de différents essais de traction in-situ. De nouveaux développements, précisés dans le chapitre de discussion, aussi bien de notre approche expérimentale que théorique sont proposés pour avancer sur la compréhension de la SIC sous grande vitesse de sollicitation. Cependant, l'ultime gageure serait de pouvoir prédire le comportement mécanique des systèmes en conditions dynamiques (quelle que soit la vitesse) au travers d'un modèle physique couplant la mécanique, la thermique et la thermodynamique de la cristallisation. A ce titre les travaux de thèse sur la modélisation par champ de phase de la cristallisation sous traction de Rabia Laghmach, avec lequel nous avons constamment échangé, sont porteurs de promesses.