

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE 08 MAI 45 GUELMA
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**

THESE DE DOCTORAT

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat



Spécialité : **Mécanique**

Présenté par :

GHERIB Samia

Thème

**EFFET DU NOIR DE CARBONE ET DE LA SILICE SUR LE
COMPORTEMENT A LA RUPTURE DES ELASTOMERES
CHARGES**

Présenté devant le jury

Président:	OUELAA Nouredine	Pr. Université de Guelma
Rapporteur:	SATHA Hamid	Pr. Université de Guelma
Examineur:	CHAOUI Kamel	Pr. Université d'Annaba
Examineur:	BENACHOUR Jaafar	Pr. Université de Sétif
Examineur:	PELLETIER Jean Marc	Pr. INSA de Lyon, France
Invité:	VIGIER Gérard	Pr. INSA de Lyon, France

Année 2010

À la mémoire de mon père,

À ma mère,

*À ma famille: Mon mari Djamel, Ma fille Chourouk
et mon fils Chamsou,*

À tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec le laboratoire MATEIS (ex GEMPPM) de l'INSA de Lyon. En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Hamid SATHA, de m'avoir guidé et conseillé durant la réalisation et la rédaction de ce manuscrit.

Je souhaite exprimer ma très grande sympathie et mes plus vifs remerciements envers le Professeur Jean Marc PELLETIER et le Docteur Laurant CHAZEAU qui ont également encadré mon travail au jour le jour. L'intérêt constant qu'ils ont manifesté tout au long de cette étude, les moyens donnés pour réaliser ce travail dans de bonnes conditions, leur disponibilité et la grande confiance qu'ils m'ont témoignés ma permis de travailler avec beaucoup de plaisir et avec une motivation sans cesse renouvelée.

Je remercie vivement le Professeur Gérard VIGIER, de m'avoir accueilli au sein de son équipe PVMH (Polymères, Verres et Matériaux Hétérogènes) du laboratoire MATEIS. Qu'il reçoive l'expression de ma plus grande reconnaissance pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués, pour la bienveillance et la confiance qu'il m'a témoignés.

Je suis honorée de la participation au Jury de ma thèse du Professeur Kamel CHAOUI ainsi que le Professeur Jaafar BENACHOUR qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Le Professeur Nouredinne OUELAA a bien voulu présider mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je souhaite témoigner toute ma sympathie au Docteur Soraya BARANGER de m'avoir guidé, conseillé et encouragé durant 18 mois de ma présence au sein du laboratoire MATEIS.

Je remercie aussi Jean Marc CHENAL, qui a toujours su répondre avec patience à toutes mes questions. Je remercie aussi l'aide et les conseils du Docteur Roger GAERTNER.

Je n'oublie pas les membres du groupe PVMH du laboratoire MATEIS qui ont été toujours prompts à répondre à mes questions.

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude du comportement à la rupture des élastomères chargés avec différents types de charges (noir de carbone ou silice). Deux types d'élastomères ont été étudiés: un qui cristallise sous contrainte, un caoutchouc naturel (NR), et un autre qui ne cristallise pas, un caoutchouc synthétique (SBR). Les résultats d'essai de traction, ainsi que les observations des images sur les modes de propagation de fissures des échantillons simplement entaillés (SENT) enregistrées au cours des essais ont permis de mettre en évidence l'influence du type, du taux de charges, de leurs traitement de surface, de la cristallisation sous contrainte et de la vitesse de déformation sur les modes de propagation de fissures observés. Les SBR et les NR non chargés ont montré une propagation latérale simple indépendamment de la vitesse de déformation, alors que les matériaux chargés ont montré une déviation ou une rotation de fissures. Le mode de fissuration observé dans le cas des matériaux chargés était très influencé par les paramètres cités précédemment. Cette déviation a une grande importance dans la résistance à la rupture des matériaux élastomères puisqu'elle mène à une augmentation considérable de leurs densités d'énergies de rupture. Des observations microscopiques sous MEB ont été réalisées afin de chercher s'il y'a des hétérogénéités (Agglomérats de charges) qui sont à l'origine de la propagation instable observée. Les images enregistrées montrent qu'il faut aller à des observations plus fines ce qui n'était pas permis avec le matériel et les moyens à notre possession. D'autre part un code de calcul éléments finis sous FEMLAB a été mis en place en adaptant des lois de comportement hyperélastiques dans le but de visualiser les champs de contraintes en fond de fissures. L'analyse des résultats a permis de mettre en évidence l'existence d'une forte concentration de contrainte en pointe de l'entaille avant l'amorçage de la fissure. Cette concentration est plus importante dans le cas des matériaux chargés.

Mots clés

Elastomère, noir de carbone, silice, cristallisation, vitesse de déformation, déviation, rupture, fissure, modélisation mécanique, loi de comportement, énergie de rupture.

ABSTRACT

This work is devoted to the rupture behavior of elastomers filled with different types of fillers (carbon black and silica). Two types of elastomers have been studied: one which crystallizes under strain, natural rubber (NR), and another one which does not crystallize a synthetic rubber (SBR). The results of tensile test and the observations of images on the modes of crack propagation of Single Edge Notched specimens (SENT) recorded during the tests have highlighted the influence of the filler type, the filler content, the strain induced crystallization and the deformation speed on the mode of crack propagation observed. The unfilled SBR and NR showed simple lateral propagation for the two strain rate considered, while the filled materials showed a deviation or rotation of cracks. The mode of cracking observed in the case of the filled materials was very influenced by the parameters cited above. This deviation is of main importance in the materials crack resistance since it leads to a large increase in strain energy density to rupture. Microscopic observations under SEM were conducted in order to see whether there are heterogeneities (agglomerates of fillers) that are causing the spread of instability observed. The recorded images show that we must go to finer observations which were not possible with the equipment and capabilities to our possession. On the other hand, a computer code by finite element FEMLAB has been implemented by adapting hyperelastic constitutive laws in order to visualize the stress fields at the crack tip. Analysis of results has highlighted the existence of a high concentration of stress in the notch tip before the initiation of the crack. This concentration is higher in the case of the filled materials.

Key Words

Elastomer, carbon black, silica, crystallization, deformation speed, deviation, fracture, crack, mechanical modeling, behaviour law, rupture energy.

ملخص

إن الهدف الأساسي من هذا العمل هو دراسة سلوك تمزق المطاط المدعم بمختلف الشحنات (أسود الكربون أو السليس). قمنا بدراسة نوعين من المطاط، أحدهما قابل للتبلور بفعل الشد و هو المطاط الطبيعي (NR) والآخر غير قابل للتبلور وهو المطاط الاصطناعي (SBR). نتائج اختبارات الشد وكذا مجموعة الصور المسجلة أثناءها حول طريقة انتشار الصدع على العينات التي تحتوي على شق مسبق (Pré-entaille) أثبتت التأثير الكبير لنوعية ونسبة الشحنات، نوعية معالجة المساحات، عملية التبلور تحت تأثير الشد، وكذا سرعة الشد على طريقة انتشار الصدع في هذه المواد. بين المطاط الغير مدعم سواء كان طبيعيا أو اصطناعيا انتشارا أفقيا مستقيما للصدع بغض النظر عن سرعة الشد المطبقة. في حين أظهر المطاط المدعم انحراف أو دوران الصدع. طريقة تصدع المواد المدعمة أظهرت تأثيرا كبيرا بالعوامل المذكورة أعلاه. إن ظاهرة انحراف الصدع أو دورانه لها أهمية كبيرة في مقاومة المواد المطاطية للكسر باعتبار أنها تؤدي إلى زيادة معتبرة في الطاقة المحررة أثناء عملية الكسر. كما قمنا بملاحظة مجهرية عن طريق مجهر المسح الإلكتروني بهدف البحث عن وجود تجمعات مجهرية للشحنات والتي قد تكون هي المنشأ الرئيسي للتصدعات المائلة التي لاحظناها بالعين المجردة. من خلال الصور التي تم التقاطها لم نلاحظ وجود أية تجمعات تذكر في قمة الشق المبدئي وهذا حسب سلم الرؤية المستعمل وأنه يجب الذهاب إلى ملاحظات أكثر دقة ما لم يكن ممكنا بواسطة للعدسات التي بحوزتنا. من جهة أخرى قمنا بإعداد برنامج حاسبي يعتمد على طريقة العناصر المنتهية باستعمال الفاملاب (FEMLAB) من خلال تطبيق قوانين السلوك الشديد المرونة (hyperélastique) بهدف تبين حقل الإجهاد في قمة الصدع. تحليل النتائج قد سلط الضوء على وجود تمركز عالي للإجهاد في قمة الصدع قبل بداية انتشاره. هذا التمركز يكون أكثر شدة في حالة المواد المدعمة بالشحنات.

الكلمات المفتاحية: مطاط، أسود الكربون، السليس، التبلور، سرعة الشد، انحراف، تمزق، صدع،

قانون السلوك، محاكاة ميكانيكية، طاقة الكسر.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

I-1: Elastomère au repos	6
I-2 : Elastomère étiré	6
I-3 : Réaction de vulcanisation du polyisoprène avec du soufre	7
I-4: Comparaison entre un élastomère à l'état cru et un élastomère vulcanisé	7
I-5: Influence de la densité de réticulation sur différentes propriétés mécaniques	8
I-6: Structure en coupe d'une particule de noir de carbone composée de microcristallites	10
I-7: Microstructure du noir de carbone	11
I-8: Matrice caoutchoutique avec différents types d'agrégats de noir de carbone	11
I-9: Microstructure d'un élastomère chargé de silice	13
I-10: Schéma illustrant la présence du polymère à mobilité réduite «polymère lié responsable de la rigidité du réseau (Si-PI-Si)»	15
I-11: Spectre thermomécanique des polymères: évolution schématique du module d'Young en fonction de la température [8]	16
I-12: Configuration de la chaîne cis-polyisoprène (noir : simple liaison, blanc : double liaison, gris : groupe méthyle). b) et c) Empaquetage des chaînes dans la maille cristalline [21]	19
I-13: En haut: Les différents modes d'organisation des chaînes dans un polymère partiellement cristallisé. En bas : Détail de l'arrangement des chaînes dans un polymère partiellement cristallisé, (gauche) un modèle de cristallites à partir de chaînes repliées, (droite) un modèle de cristallites à partir de chaînes étirées [22]	20
I-14: Morphologie sphérolitique	21
I-15: Modèle de la cristallisation sous contrainte dans le NR vulcanisé (a) Avant déformation, (b) Après déformation, (c) Les cristallites naissent à partir des chaînes étendues (parties vertes)	22
I-16 : Clichés de diffraction obtenus au synchrotron sur le caoutchouc naturel durant l'étirement	23
I-17: Influence de la topologie du réseau de réticulation sur la prolifération des sites de cristallisation	23

I-18: Evolution du taux de cristallisation en fonction du taux d'élongation du caoutchouc naturel et du caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone	24
I-19: Courbe contrainte-déformation typique	25
I-20: Représentation microscopique du caractère d'élasticité d'un réseau de chaînes d'un caoutchouc ainsi que de la réversibilité de la déformation	25
I-21: (a) Elasticité temporaire du réseau d'enchevêtrement (b) Elasticité permanente du réseau de réticulation	26
I-22: Variation du module de cisaillement d'élastomère renforcé en fonction du taux de déformation	27
I-23: Courbe contrainte-élongation schématisant l'effet Mullins pour un caoutchouc naturel chargé avec 50 Phr de noir de carbone	29
I-24: Phénomène d'amplification de déformation	29
I-25: Effet des charges de silice et de leurs traitements de surface sur le comportement en traction monotone des SBR chargés [1]	30
I-26: Influence du taux et du type de noir de carbone sur le comportement du NR [8]	31

Chapitre II

II-1: Plaque mince infinie contenant un trou elliptique	34
II-2: Variation des contraintes normales au voisinage du trou	34
II-3: Variation de l'énergie en fonction de la longueur de la fissure dans le cas d'une plaque mince en verre soumise à une charge constante	37
II-4: (a) fissure interne elliptique de longueur $2a$, (b) entaille de longueur a	38
II-5: Différents modes de sollicitation	39
II-6: Micro-fissure dans une plaque mince : Etat de contrainte	41
II-7: Géométries d'éprouvettes utilisées par RIVLIN et THOMAS	45
II-8: Hystérésis en fond de fissure d'un élastomère cristallisant sous contrainte (ANDREWS)	45
II-9: Effet de la température et du taux de déformation sur l'énergie de rupture des élastomères	47
II-10: Essai de traction sur une éprouvette pantalon avec plaque métallique	47
II-11: Effet du taux de noir de carbone et du taux de soufre sur la résistance à la propagation de fissure dans un SBR chargé [56]	48

II-12: Energie de propagation de fissure en fonction de la vitesse de propagation pour un élastomère ne cristallisant pas sous contrainte (a) et un autre qui cristallise sous contrainte (b)	49
II-13: Echantillon cubique d'arête unitaire composée de n chaînes	51
II-14: Résistance à la rupture d'un caoutchouc butyle vulcanisé	52
II-15: Décollement à la surface d'une particule sphérique	54
II-16: Fonction $k(\lambda)$	58
II-17: Définition de l'énergie dissipée et de l'énergie de déformation complémentaire U^*	59
II-18: Définition de la densité d'énergie de déformation W_0	59

Chapitre III

III-1: Structure chimique des unités polystyrène et polybutadiène [1]	62
III-2: Formule chimique du CBS [76]	63
III-3: Mécanisme de vulcanisation [1]	64
III-4: Procédé de synthèse de la silice	66
III-5: Taille des différentes structures de silice	67
III-6: Illustration de l'état superficielle de la silice	68
III-7: Agent de couplage TESPT [4]	69
III-8: L'agent de couplage TESP [1]	69
III-9: Réaction de l'agent de couplage avec la matrice SBR	70
III-10: Configuration cis et trans du caoutchouc naturel	73
III-11: Chaîne macromoléculaire en position de pelote statistique [23]	73
III-12: Vulcanisation du caoutchouc naturel	75
III-13: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X	79
III-14: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	81
III-15: Microscope électronique à balayage JEOL 840 A LGS	82
III-15: Microscopie Electronique à Balayage et à Pression Contrôlée (ESEM)	83
III-16: Schéma du dispositif « Vidéotraction » [77]	86

Chapitre IV

IV-1: Dispositif utilisé pour réaliser les entailles	90
IV-2: Schéma des différentes éprouvettes utilisées	91
IV-3: Machine de traction et système vidéo	92
IV-4: Courbes contraintes - déformations des SBR non entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.017 s^{-1}$)	93
IV-5: Courbes contraintes - déformations des SBR non entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.425 s^{-1}$)	93
IV-6: Courbes contraintes - déformations des NR non entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.017 s^{-1}$)	96
IV-7: Courbes contraintes - déformations des NR non entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.425 s^{-1}$)	96
IV-8: Courbes contraintes - déformations des SBR entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.017 s^{-1}$)	98
IV-9: Courbes contraintes - déformations des SBR entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.425 s^{-1}$)	98
IV-10: Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR	100
IV-11: Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 19 phr de noir de carbone (MCB19)	101
IV-12: Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 45 phr de noir de carbone (MCB45)	102
IV-13: Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 50 Phr de silice non traitée (MSI)	103
IV-14: Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 50 Phr de silice traitée par un agent de couplage (MSIAC)	103
IV-15: Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 50 Phr de silice traitée par un agent de recouvrement (MSIAR)	104
IV-16: Courbes contraintes -déformations des NR entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.017 s^{-1}$)	107
IV-17: Courbes contraintes -déformations des NR entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.425 s^{-1}$)	107
IV-18: Mode de propagation de fissure dans la matrice NR non chargée (NR)	109
IV-19: Mode de propagation de fissure dans la matrice NR chargée de 45 phr de noir de carbone (NRCB)	110
IV-20: Mode de propagation de fissure dans la matrice NR chargée de silice (NRSIAC))	111
IV-21: Courbe de chargement cyclique d'un SBR chargé de 45 Phr de noir de carbone (MCB45)	115
IV-22: Comparaison des courbes contrainte- déformation du MCB45 entaillé avec et sans démullinisation	116
IV-23: Mode de propagation de fissure dans le MCB45 après sa démullinisation	117

IV-24: Courbe de chargement cyclique d'un SBR chargé de silice non traitée (MSI)	118
IV-25: Comparaison des courbes contrainte-déformation du MSI entaillé avec et sans démullinisation	118
IV-26: Mode de propagation de fissure dans le MSI après sa démullinisation	119
IV-27: Chargement cyclique d'un SBR chargé de silice traitée par un agent de couplage (MSIAC)	119
IV-28: Comparaison des courbes contrainte- déformation du MSIAC entaillé avec et sans démullinisation	120
IV-29: Mode de propagation de fissure dans le MSIAC après sa démullinisation	120
IV-30: Chargement cyclique d'un SBR chargé de silice traitée par un agent de recouvrement (MSIAR)	120
IV-31: Comparaison des courbes contrainte- déformation du MSIAR entaillé avec et sans démullinisation	121
IV-32: Mode de propagation de fissure dans le MSIAR après sa démullinisation	121
IV-33: Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le SBR non chargé	123
IV-34: Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le MCB45	124
IV-35: Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le MSIAR (MEB)	125
IV-36: Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le MSIAR (ESEM)	125
IV-37: Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le NRCB	126
IV-38: Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le NRSIAC	127

Chapitre V

V-1: Configuration initiale et déformée	130
V-2: Tenseur des contraintes dans les différentes configurations	135
V-3: Modèle à huit chaînes : (a) configuration initial, (b) configuration déformée	147
V-4: Caractéristiques dimensionnelles et dispositions des taches sur l'éprouvette de vidéotraction	151
V-5: Courbes contraintes- déformations vraies des caoutchoucs SBR ($\dot{\epsilon} = 0.017S^{-1}$)	152
V-6: Courbes contrainte- déformation vraies des caoutchoucs NR ($\dot{\epsilon} = 0.017S^{-1}$)	152
V-7: Lissage des courbes expérimentales par les différentes lois hyperélastiques choisies pour les matériaux SBR	155
V-8: Lissage des courbes expérimentales par les différentes lois hyperélastiques choisies pour les matériaux NR	156

V-9: Maillage choisi pour chaque géométrie	157
V-10: Courbes de comportement vrai de la matrice SBR (M)	158
V-11: Courbes de comportement nominal de la matrice SBR (M)	158
V-12: Courbes de suivi de fissuration (éprouvette entaillée) de la matrice SBR (M)	159
V-13: Champ de contrainte en fond de fissure pour un SBR non chargé (M)	159
V-14: Courbes de comportement vrai du MCB45	160
V-15: Courbes de comportement nominal du MCB45	161
V-16: Courbes de suivi de fissuration (éprouvette entaillée) du MCB45	161
V-17: Champ de contrainte en fond de fissure pour le (MCB45)	162
V-18: Courbes de comportement vrai du MSIAR	162
V-19: Courbes de comportement nominal du MSIAR	162
V-20: Courbes de suivi de fissuration (éprouvette entaillée) du MSIAR	163
V-21: Champ de contrainte en fond de fissure pour un SBR chargé de silice (MSIAR)	163

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre III

III-1: Formulation des mélanges SBR [1]	71
III-2: Composition des mélanges SBR chargé [1]	71
III-3: Composition du latex indépendamment du lieu de plantation [23]	72
III-4: Formulation des mélanges NR [72 – 74]	77
III-5: Composition des mélanges NR chargé [72 – 74]	77
III-6: Grandeurs caractéristiques d'un essai de traction	88

Chapitre IV

IV-1: Résultats déduits des essais de traction sur les éprouvettes SBR non entaillées	95
IV-2: Résultats déduits des essais de traction sur les éprouvettes NR non entaillées	97
IV-3: Résultats déduits des essais de traction sur les éprouvettes SBR entaillées	99
IV-4: Résultats déduits des essais de traction sur des échantillons NR entaillés	108

Chapitre V

V-I: Fonction d'incompressibilité $\Psi_{vol}(J)$	143
V-2: Différentes lois hyperélastiques issues de la loi de Rivlin généralisée	153
V-3: Résultats de l'identification des lois et des coefficients hyperélastiques correspondants	154

LISTE DES ABREVIATIONS

ndc :	Noir de carbone
SBR :	Styrène butadiène rubber
NR :	Caoutchouc naturel (Natural rubber)
PI :	Polymère lié
Phr :	Pour cent parts de la matrice, utilisé pour indiquer les proportions de charges dans un élastomère chargé.
M :	Matrice SBR pure
MSI :	Matrice SBR chargée de 50 phr de silice non traitée
MSIAC :	Matrice SBR chargée de 50 phr de silice traitée avec un agent de couplage
MSIAR :	Matrice SBR chargée de 50 phr de silice traitée avec un agent de recouvrement
MCB19 :	Matrice SBR chargée de 19 phr de noir de carbone
MCB45 :	Matrice SBR chargée de 45 phr de noir de carbone
NRCB :	Matrice de caoutchouc naturel chargée de 45 phr de noir de carbone
NRSIAC :	Matrice de caoutchouc naturel chargée de 50 phr de silice traitée avec un agent de couplage
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MET :	Microscopie électronique à transmission
ESEM :	Microscopie électronique à balayage et à pression contrôlée
VER :	Volume élémentaire représentatif

LISTE DES SYMBOLES

λ :	Elongation de l'échantillon	
λ_f :	Elongation des charges	
λ_r :	Elongation réelle de la matrice	
σ_{xx}, σ_{yy} :	Contraintes normales	MPa
σ_m :	Contrainte maximale	MPa
σ_a :	Contrainte appliquée	MPa
a :	Longueur de la fissure	mm
ρ :	Rayon de courbure en fond de fissure	mm
K_t :	Facteur de concentration de contrainte	
U_1 :	Energie élastique stockée sous l'effet de la sollicitation	Joule
U_2 :	Energie élastique puisée dans le matériau pour créer la fissure	Joule
U_3 :	Energie nécessaire à la création des deux surfaces de la fissure	Joule
γ :	Energie de surface	Joule
U :	Energie totale de la plaque fissurée	Joule
σ_c :	Contrainte critique	MPa
G_c :	Energie de rupture rapportée à l'unité de surface	Joule/m ²
K_c :	Facteur d'intensité de contrainte critique	
K :	Facteur d'intensité de contrainte	
σ_r :	Contrainte à la rupture	MPa
σ_a :	Contrainte d'amorçage	MPa
G_a :	Energie superficielle d'adhésion	Joule/m ²
ΔU :	Energie élastique dissipée dans l'ensemble des décollements	Joule
U_0 :	Energie élastique à l'amorçage	Joule
p :	Pression critique	MPa
$W_{\bar{F}_{ext}}$:	Travail des forces extérieures	Joule
∂A :	Variation de la surface	mm ²
∂a :	Croissance de longueur de fissure	mm
G_0 :	Energie de rupture intrinsèque	N/m ²

U_b :	Energie de rupture d'une liaison.	Joule
W_0 :	Densité d'énergie de déformation	Joule/m ³
T :	Energie de déchirement	Joule
J :	Intégral J	Joule/m ²
U :	Energie élastique stockée dans la feuille	Joule
U* :	Energie de déformation complémentaire	Joule
$W(M)$:	Densité d'énergie de déformation locale en un point M	Joule/m ³
W_0 :	Densité d'énergie de déformation loin du défaut	Joule/m ³
σ_v :	Contrainte vraie	MPa
σ_n :	Contrainte nominale	MPa
σ_y :	Seuil d'écoulement plastique ; seuil de plasticité.	MPa
σ_M :	Résistance mécanique maximale.	MPa
σ_r :	Contrainte à la rupture des échantillons non entaillés	MPa
σ'_r :	Contrainte à la rupture des échantillons entaillés	MPa
f :	Force appliquée	N
$S(t)$:	Section au temps t	mm ²
L_0 :	Longueur initiale de l'échantillon	mm
L :	Longueur actuelle de l'échantillon	mm
ΔL :	Déplacement de la traverse	mm
ε_v :	Déformation vraie	mm/mm
ε_n :	Déformation nominale	mm/mm
v :	Vitesse de déplacement de la traverse	m/s
ε'_r :	Déformation à la rupture	mm/mm
ε_a :	Déformation à l'initiation de la rupture	mm/mm
E_r :	Densité d'énergie de rupture des échantillons non entaillés	Joule/m ³
E'_r :	Densité d'énergie de rupture des échantillons entaillés	Joule/m ³
E_1 :	Densité de l'énergie de déformation à l'initiation de propagation de la fissure	Joule/m ³
E_2 :	Densité de l'énergie de déformation de l'initiation de propagation jusqu'à la rupture finale	Joule/m ³
J_c :	Valeur critique de l'intégrale J	Joule/m ²
C_0 :	Configuration initiale au temps t=0	

C_t : Configuration actuelle au temps $t > 0$

F : Tenseur de gradient de déformation

C : Tenseur de dilatation (tenseur de Cauchy-Green droit)

e : Tenseur d'Euler-Almansi (tenseur de déformation Eulérien)

E : Tenseur de déformation de Green-Lagrange

B : Tenseur de Cauchy-Green gauche

σ : Tenseur des contraintes (tenseur de contrainte de Cauchy)

P : Tenseur de contraintes de Piola-Kirchoff du premier ordre

S : Tenseur de contraintes de Piola-Kirchoff du second ordre

f_v : Forces de volume

N

Ψ : Energie de déformation (loi hyperélastique)

C_{ijk} : Coefficients élastiques

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I: GENERALITES SUR LES ELASTOMERES	4
I- INTRODUCTION ET DEFINITIONS	4
II- STRUCTURE DES CHAINES ELASTOMERES	5
III- VULCANISATION	6
IV- RENFORCEMENT DES ELASTOMERS	8
IV-1 Charges	9
IV-2 Le noir de carbone	10
IV-3 La silice	12
IV-4 Microstructure d'un élastomère chargé	13
IV-4-1 Les interactions (charge / matrice)	13
IV-4-2 Les réseaux de charge dans la matrice: agglomération et percolation	14
IV-4-3 Les interactions charge/matrice/charge	14
V- PROPRIETES PHYSIQUES	15
V-1 Température de transition vitreuse	15
V-2 Cristallisation	16
V-2-1 Aptitude des polymères à cristalliser	16
V-2-2 Cristallisation des élastomères	17
V-2-3 Approche théorique	17
V-2-4 Arrangement des chaînes dans la maille cristalline	19
V-2-5 Morphologie semi cristalline	19
V-2-6 Cristallisation sous étirement	21
VI- COMPORTEMENT MECANIQUE D'UN ELASTOMERE	24
VI-1 Le module	24
VI-2 L'élasticité caoutchoutique	25
VI-2-1 Définition	25
VI-2-2 Elasticité temporaire des caoutchoucs crus	26
IV-3 Comportement mécanique d'un élastomère chargé	26
VI-3-1 L'effet Payne	26
VI-3-2 L'effet Mullins	28
VI-3-3 Amplification des déformations	29
VII- CONCLUSION	31
Chapitre II: MÉCANIQUE DE LA RUPTURE: CAS DES ELASTOMERES	32
I- INTRODUCTION	32
II- L'APPROCHE ENERGETIQUE	33
II-1 Défauts et concentration des contraintes	33
II-2 Théorie de Griffith	35
II-3 Energie surfacique de rupture	38
III- L'APPROCHE LOCALE	40
III-1 Amplification des contraintes au voisinage d'une fissure	40
III-2 Champs de contrainte autour d'une fissure plane	42
III-3 Facteur critique d'intensité de contrainte	43

IV- RUPTURE DES ELASTOMERES	44
IV-1 Introduction	44
IV-2 Rupture des élastomères par scission des chaînes	50
V- RUPTURE DES ELASTOMERES CHARGES	52
V-1 Modèles de rupture micromécanique	53
V-2 Bilan énergétique: cas des élastomères	55
V-3 Evaluation du paramètre énergétique l'intégrale-J	57
V-4 Détermination expérimentale de la ténacité G_c	59
VII- CONCLUSION	60
Chapitre III: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	61
I- FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES MATERIAUX	61
I-1 Les caoutchoucs SBR	61
I-1-1 Matrice	61
I-1-1 Vulcanisation de la matrice SBR	62
I-1-3 Formulation des SBR chargés	65
I-1-4 Formulation des mélanges utilisés	71
I-2 Les caoutchoucs naturels	72
I-2-1 Matrice	72
I-2-2 Le mélangeage	74
I-2-3 La mise en forme	74
I-2-4 Vulcanisation de la matrice NR	74
I-2-5 Mise en œuvre des NR chargés	76
I-2-6 Les mélanges utilisés	76
II- TECHNIQUE EXPERIMENTALES	78
II-1 Microscopie électronique à balayage « MEB »	78
II-1-1 Introduction	78
II-1-2 Equipement	78
II-1-3 Principe du MEB	80
II-2 Microscopie Electronique à Balayage et à Pression Contrôlée (ESEM)	82
II-3 Microscopie optique	84
II-4 Préparation des échantillons	84
II-5 VIDEOTRACTION	85
II-5-1 Intérêt	85
II-5-2 Présentation du système	85
II-5-3 Notion de volume élémentaire	86
II-5-4 Mesure de la déformation et de la contrainte	87
Chapitre IV: PARTIE EXPERIMENTALE	89
I- EPROUVETTES	89
II- MATÉRIEL UTILISÉ	91
III- IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT GLOBAL DES MATÉRIAUX	93
III-1 Les caoutchoucs SBR	93
III-2 Les caoutchoucs NR	95
IV- SUIVI DE FISSURATION	97
IV-1 Les caoutchoucs SBR	97
IV-2 Les caoutchoucs NR	106

V-DEMULLINISATION DES MATÉRIAUX ET SUIVI DE FISSURATION	113
VI- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	121
VII- CONCLUSION	127
Chapitre V: MODELISATION DU COMPORTEMENT A LA RUPTURE DES ELASTOMERES	129
I- INTRODUCTION	129
II- RAPPEL DE LA MECANIQUE DES MILIEUX CONTINUS	130
II-1 Description du mouvement	130
II-2 Le tenseur gradient de déplacement	132
II-3 Tenseurs de déformations	132
II-3-1 Description Lagrangienne (Configuration initiale)	132
II-3-2 Description eulérienne (Configuration courante)	133
II-4 Décomposition polaire	134
II-5 Tenseur des contraintes	135
III- ENERGIE DE DEFORMATION	136
III-1 Expression Générale	136
III-2 Expression en fonction des élongations principales	138
III-3 Cas d'un matériau hyperélastique incompressible	140
III-4 Formes de l'énergie de déformation (Potentiels hyperélastiques incompressibles)	141
III-4-1 Introduction	141
III-4-2 Formes polynomiales	142
IV- DEMARCHE DE LA MODELISATION	149
V- MODELISATION SOUS FEMLAB	150
V-1 Identification du comportement local (vrai) des matériaux	150
V-2 Identification des coefficients hyperélastiques et choix de la loi de comportement	152
V-3 Résultats et interprétations	156
VI- CONCLUSION	164
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	165
ANNEXES	
ANNEXE A1	168
ANNEXE A2	171
ANNEXE A3	173

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux élastomères sont employés dans un grand nombre d'applications industrielles ou ils sont soumis aux différents types de chargements duquel résulte l'endommagement du matériau (pneumatique, étanchéité, ...). La rupture des produits en caoutchouc par propagation de fissure a souvent comme conséquence des événements catastrophiques impliquant une grande perte de la vie et du capital, par exemple, quand un pneu éclate, ou quand un joint de bague en caoutchouc se déchire.

Le pneu est un organe de sécurité important, dont le comportement est peu perçu par le conducteur. On peut rouler pendant très longtemps avec des pneus usés jusqu'au moment où l'on tombe sur la rare condition qui le fera éclater, ou encore avec des pneus dégonflés qui déjanteront à grande vitesse. De même, l'utilisateur qui laisse sa voiture stationner dehors toute l'année, qui percute occasionnellement un trottoir, ne voit pas les petites fissures qui apparaissent en surface ou dans la structure, comme autant de points d'amorce qui peuvent provoquer l'accident.

Les phénomènes d'éclatement, certes rares, sont des formes d'usure beaucoup plus graves liées à des endommagements peu visibles qui se caractérisent par des phénomènes de propagation de fissure, éventuellement cachés dans l'enveloppe de la structure, principalement le flanc. En dimensionnant ses pneus, on peut garantir une durée de vie en condition d'usure normale.

Une grande partie des études sur les élastomères rapportées dans la littérature sont relatives à la physico-chimie du matériau. Les auteurs traitent de l'influence des charges, de la vulcanisation, des adjuvants et des effets de l'environnement sur certaines propriétés mécaniques particulières du matériau (déformation à la rupture, rigidité,...). L'établissement de lois de comportement dans le cadre des grandes déformations en présence de fortes non linéarités constitue également un des axes principaux des études.

L'étude de la propagation de fissure dans les caoutchoucs a une grande importance pratique mais reste toujours pas bien comprise. Dans ce domaine, la plus part des études portent sur l'établissement de lois de propagation. La nature exacte des mécanismes impliqués dans les processus d'amorçage et de propagation de fissures est plus rarement discutée.

D'une manière générale, l'endommagement de ces matériaux est le résultat des mécanismes de rupture macroscopiques ou localisés. Une telle rupture dépend évidemment de

la résistance du matériau à la propagation des fissures. Pour cette raison, les essais de fissuration ont été toujours définis comme essai d'évaluation du matériau élastomère.

Plusieurs types d'essai existent en littérature, des essais cycliques ou monotones réalisés sur des échantillons simplement ou doublement entaillés, avec différentes géométries possibles. Ainsi, beaucoup de données expérimentales obtenues à partir des essais de fissuration réalisés sur des matériaux élastomères peuvent être trouvées en littérature.

De ces données, on peut extraire les différents paramètres qui peuvent influencer la résistance à la rupture de ces matériaux. Cette résistance dépend fortement de la formulation des matériaux et de leur traitement. Un premier paramètre facilement identifié est la nature de l'élastomère. Les élastomères peuvent être naturels ou synthétiques. Le caoutchouc naturel (NR) (polyisoprène cis-1,4), qui est employé couramment dans l'industrie, diffère des élastomères synthétiques les plus communs tels que le butadiène d'Acrylo-Nytril (NBR) ou le styrène-butadiène (SBR) par sa capacité de se cristalliser sous contrainte. D'autre part, les élastomères sont le plus souvent renforcés par des charges nanoscopiques, un autre paramètre immédiatement identifié dans la résistance à la rupture du matériau est la dispersion des charges. Une mauvaise dispersion mènerait, comme pour tous les composés, à une diminution des propriétés du matériau, Actuellement la dispersion des charges nanoscopiques habituellement utilisés dans les matériaux élastomères est maintenant correctement réalisée. Elle mène à une structure avec absence de grands agglomérats dans le matériau qui sont le grand responsable du déclenchement des fissures.

L'objectif principal de ce travail est l'étude expérimentale et la modélisation du comportement à la rupture de deux classes d'élastomères: une classe de caoutchoucs SBR qui ne cristallise pas sous contrainte et une autre classe qui réagit différemment à l'étirement comme le NR. Des essais classiques de traction sur des éprouvettes non entaillées ont été réalisées afin de mettre en évidence l'effet des différents paramètres de l'étude sur le comportement en traction des matériaux. Pour étudier le comportement en fissuration des matériaux, nous avons réalisés des tests de suivi de fissuration sur des éprouvettes entaillées en traction monotone. Le mode de propagation de fissure a été étudié en fonction du taux, du type de charge (noir de carbone et silice), du type de traitement de surface et de la vitesse de traction. Ces résultats sont également discutés en utilisant une analyse basée sur l'énergie de rupture des matériaux.

Cette présentation est décomposée en quatre chapitres relativement indépendants.

Nous débuterons ce manuscrit par une présentation du matériau de l'étude afin de familiariser le lecteur avec les matériaux élastomères, puis nous exposerons les principales

propriétés qui lui sont propres telles que le module, l'élasticité, la cristallisation sous tension et les effets de la présence de charges et de leur traitement de surface sur le comportement mécanique de ce type de matériau.

Dans le second chapitre, et après un rappel théorique de la mécanique de la rupture nous présentons une bibliographie détaillée des études déjà réalisées en ce qui concerne la rupture des élastomères ainsi que l'application de la mécanique de la rupture au cas des matériaux élastomères.

Le choix des matériaux ainsi que leur formulation et leur mise en œuvre seront présentés dans le troisième chapitre. Ce chapitre présentera également les techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Après avoir caractérisé précisément ces matériaux, le chapitre IV sera consacré à l'étude du comportement à la rupture des matériaux sous sollicitation monotone. Nous avons réalisé une série d'expérience de suivi de fissuration sur des échantillons entaillés dans le but d'étudier le comportement à la rupture de ces matériaux. Des images issues des observations des faciès de rupture sous microscope électronique à balayage seront également présentées dans ce chapitre.

L'aspect modélisation de l'étude est abordé au chapitre cinq. Ce chapitre s'articule autour de 3 points principaux. Dans un premier temps, nous rappelons quelques éléments de la mécanique des milieux continus en grandes déformations, puis nous passons en revue les principaux travaux de recherche concernant les modèles de comportement hyperélastique des élastomères, ensuite nous proposeront une modélisation phénoménologique du comportement à la rupture des matériaux. Cette modélisation est hyperélastique et incompressible permettant de simuler le comportement à la rupture de ces matériaux. Les lois constitutives hyperélastiques présentées font intervenir un certain nombre de paramètres matériau.

Les lois de comportements et les coefficients hyperélastiques correspondants sont identifiés à partir des essais de comportement vrai des matériaux (vidéotraction). Après identification, une modélisation du comportement à la rupture sera réalisée sous comsol multiphysics ou FEMLAB dans le but de visualiser le champ de contrainte en fond de fissure.

La conclusion générale reprendra l'ensemble des interprétations dans une synthèse qui décrira le rôle du taux, du type de charge, le rôle des traitements de surface, de la cristallisation et de la vitesse de chargement sur le comportement à la rupture des deux matériaux de l'étude.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES ELASTOMERES

I- INTRODUCTION ET DEFINITION

Les polymères sont obtenus par polymérisation de molécules à base organique identiques (les monomères). Cette réaction en chaîne consiste en l'ouverture des doubles liaisons carbone (C=C) des monomères, et la formation de nouvelles liaisons simples (C-C) entre de nouvelles molécules proches, par enchaînements successifs de motifs mis bout à bout. La réaction aboutit donc à des longues chaînes macroscopiques de longueurs différentes enchevêtrées de manière aléatoire.

Le terme élastomère est utilisé depuis quelques années pour désigner d'une façon générale tous les caoutchoucs, c'est-à-dire les substances macromoléculaires possédant l'élasticité caoutchoutique. Le premier des élastomères a été le caoutchouc naturel, et des raisons variées, tant de curiosité scientifique que d'intérêt pratique ou économique, on conduit à fabriquer par synthèse des matériaux capables de le remplacer. De nombreux caoutchoucs synthétiques ont ainsi progressivement été créés, et de nouveaux types apparaissent sans cesse.

Les propriétés caractéristiques, si spéciales des élastomères, ont font des matériaux indispensables à la civilisation moderne. L'utilisation des élastomères couvre un large domaine d'application (cales, étanchéité, semelle de chaussures, articles sportifs, automobiles et particulièrement celui du pneumatiques). Cela s'explique par les propriétés mécaniques uniques d'élasticité, d'extensibilité et leur capacité à dissiper de l'énergie.

Les élastomères, comme les matières plastiques, font parties de la famille des polymères. Un élastomère est un polymère constitué de chaînes longues et flexibles qui possède l'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grandes déformations, de plus de 900%, ils se caractérisent aussi par la recouvrance immédiate à peu près totale de ces propriétés initiales quand la sollicitation est supprimée, et cela sans modification permanente de ces caractéristiques macroscopiques ou de constitution moléculaire.

En résumé, on peut dire que pour qu'un matériau soit mécaniquement reconnu comme un élastomère, il doit être :

- souple, c'est-à-dire à faible rigidité,

- hautement déformable, c'est-à-dire capable de supporter de très grandes déformations sans se rompre ou d'atteindre des allongements de plus de 100%, tout en possédant, à son allongement maximale une résistance à la rupture relativement élevée,
- élastique ou résilient, c'est-à-dire capable de retrouver sa géométrie initiale, après cessation de la sollicitation, tout en restituant quantitativement au milieu extérieur l'énergie qui lui a été fournie pour le déformer.

La recouvrance est rendue possible par la vulcanisation qui est un processus de création de liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires, celle ci forme alors un réseau tridimensionnel stable. Toutefois, l'amélioration des performances d'un élastomère requiert, dans la plupart des applications, l'incorporation de charges renforçantes (silice, noir de carbone). Leur présence à pour but, principalement, d'accroître les propriétés mécaniques de l'élastomère (module d'élasticité, résistance à la rupture, ...), et d'augmenter sa capacité à dissiper en partie l'énergie fournie.

Les élastomères peuvent être naturels ou synthétiques. L'utilisation du caoutchouc naturel reste toujours très présente dans l'industrie. Malgré l'apparition des élastomères synthétiques dans les années 1950, il est difficilement remplaçable pour certaines applications (pneumatiques avion ou poids lourd, support moteur,...). En 2003, la production annuelle de caoutchouc naturel est de 8 millions de tonnes contre 11 millions de tonnes pour le caoutchouc synthétique. La production du caoutchouc naturel garde un avantage déterminant par rapport au caoutchouc synthétique produit industriellement: elle participe pleinement à la réduction des gaz émis à effet de serre.

II- STRUCTURE DES CHAINES ELASTOMERES

Les élastomères sont des matériaux présentant des caractéristiques multiples et complexes liés a leur nature chimique (réseau de chaînes moléculaires).

Les polymères (dont les élastomères font partie) sont obtenus par polymérisation de molécules à base organique identiques (les monomères). La notion de la macromolécule telle qu'elle est introduite par l'Allemand HERMANN STAUDINGER est définie comme étant un enchaînement de motifs simples et identiques appelés : monomères. Ils sont schématisés par une succession de segments carbonés. Les atomes constitutifs sont essentiellement le carbone et l'hydrogène. Dans certains polymères, d'autres atomes peuvent être présents (chlore, azote, oxygène, fluor) et conditionnent la forte cohésion atomique. La polymérisation en chaîne consiste en l'ouverture des doubles liaisons carbone- carbone ($C=C$) des monomères, et la formation de nouvelles liaisons simples ($C-C$) entre de nouvelles molécules proches, par

enchaînements successifs de motifs mis bout à bout. La réaction aboutit à la création de longues chaînes macroscopiques de longueurs différentes enchevêtrées de manière aléatoire. Ces chaînes forment ainsi une pelote.

Un élastomère est constitué de molécules en chaînes linéaires ayant une grande flexibilité intrinsèque et ne possèdent pas des groupements lieu à des forces intermoléculaires importantes. Les molécules sont alors désordonnées. Elles serpentent et s'enchevêtrent dans le plus complet fouillis (fig. I-1). Mais, sous l'effet d'une traction de telles longues molécules enchevêtrées glissent les unes sur les autres et deviennent sensiblement parallèles (fig. I-2), dès que l'on interrompt la sollicitation les molécules reprennent leur position initiale.

Si, au contraire, on continue d'appliquer la contrainte, les chaînes glissent les unes par rapport aux autres et commencent à s'écouler : le polymère se comporte comme un liquide visqueux.



Figure I-1 : Elastomère au repos



Figure I-2: Elastomère étiré

III- VULCANISATION

Les caoutchoucs sont utilisés au dessus de leur température de transition vitreuse. A la température ambiante, même si les mouvements sont plus ralentis qu'à haute température, les chaînes sont toujours capables de s'écouler les unes par rapport aux autres. Par conséquent, à l'état brut, le caoutchouc n'a guère de possibilités d'emploi pratique: il n'est notamment pas résistant au fluage sous contrainte. Pour obtenir un produit présentant de meilleures propriétés, le caoutchouc brut doit subir un certain traitement chimique appelé vulcanisation. Ce procédé, fut découvert accidentellement par GOODYEAR en 1839 et est encore a la base de l'industrie de fabrication du caoutchouc. La vulcanisation est une réticulation qui consiste à ponter les chaînes macromoléculaires les unes aux autres.

Ce terme propre aux élastomères fait référence au soufre, élément de base de la vulcanisation.

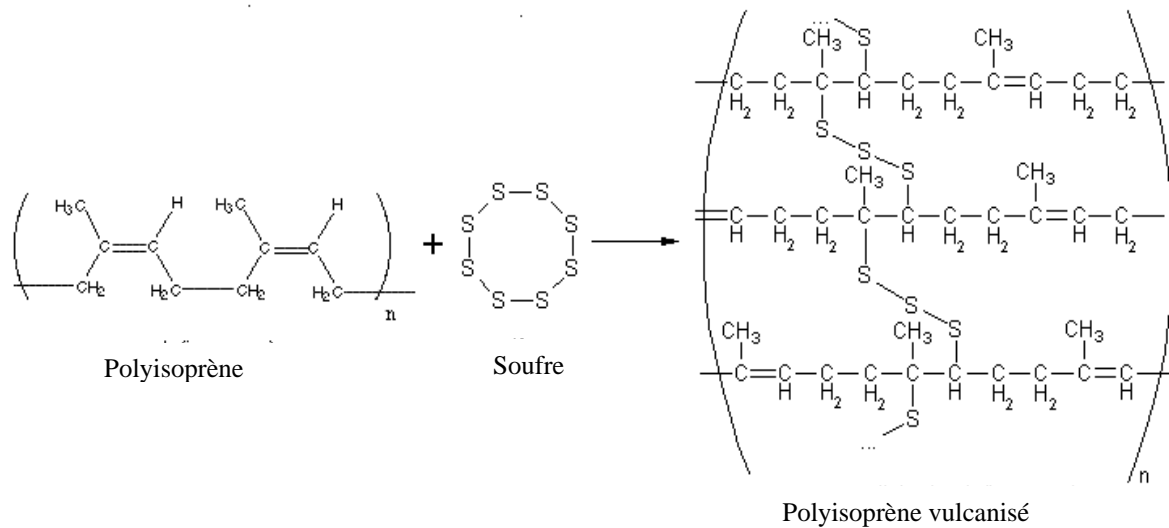


Figure I-3: Réaction de vulcanisation du polyisoprène avec du soufre

Au cours de la vulcanisation, les longues molécules en chaîne du caoutchouc se trouvent chimiquement unies à des chaînes adjacentes par formation de liaisons pontales.

Cette réticulation (pontage entre les chaînes) est nécessaire car sans elle le comportement serait de type fluide avec un écoulement libre des molécules les unes par rapport aux autres. Après polymérisation, en présence d'un système réticulant, les macromolécules forment un réseau tridimensionnel continu relié par des noeuds. C'est cette structure qui est à l'origine de l'élasticité caoutchoutique permanente, propriété spécifique des élastomères.

La capacité du caoutchouc vulcanisé à subir de forts taux de déformations est due essentiellement à la nature repliée de ces chaînes : elles peuvent être étirées et s'orienter elles mêmes dans la direction de l'allongement, les liaisons les poussant à revenir à l'état initial quand la contrainte est relâchée.

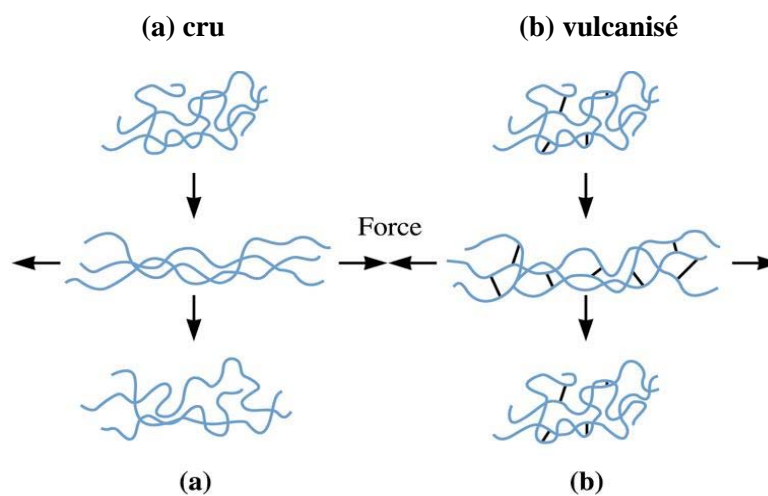


Figure I-4: Comparaison entre un élastomère à l'état cru et un élastomère vulcanisé

La vulcanisation est réalisée grâce à l'utilisation conjointe d'un système d'accélérateurs et d'activateurs dont le but est d'augmenter l'efficacité du soufre et l'homogénéité de la nature des pontages, améliorant ainsi le niveau de certaines propriétés physiques et mécaniques, tandis que d'autres propriétés se dégradent comme le montre la figure I-5. On peut retenir que d'une manière générale, la vulcanisation des élastomères permet d'augmenter l'élasticité, mais réduit leurs propriétés au delà d'un seuil [1].

D'autres modes de réticulation permettent de créer des liaisons directes entre les atomes de carbone de deux chaînes. C'est le cas notamment de la réticulation par des peroxydes ou par irradiation.

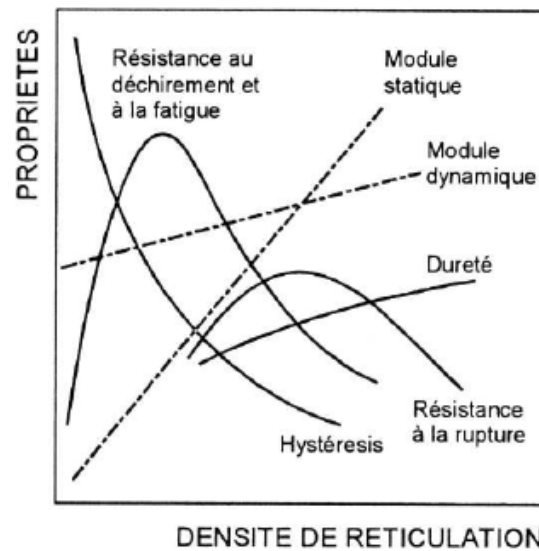


Figure I-5 : Influence de la densité de réticulation sur différentes propriétés mécaniques.

IV- RENFORCEMENT DES ELASTOMERS

Nous avons pu constater dans le paragraphe précédant la nécessité de vulcaniser les élastomères pour leur conférer des propriétés élastiques stables étant donné leurs très basses températures de transition vitreuse. C'est ainsi, par exemple, qu'un vulcanisât de caoutchouc naturel réticulé peut présenter un allongement à la rupture de l'ordre de 700%. Mais une telle élasticité, aussi spectaculaire soit-elle, n'a qu'un intérêt pratique limité. Par contre, la rigidité d'un vulcanisât, sa résistance à l'usure ou à la fatigue, la conservation d'une bonne élasticité, malgré des sollicitations répétées et quelles que soient les conditions extérieures, sont des facteurs essentiels pour une pièce élastomère. De plus, sur le plan économique, on cherche presque toujours à diminuer le prix de revient d'une pièce à condition évidemment d'en conserver et même si possible, d'en améliorer les propriétés. Ce sont ces considérations qui

ont conduit à introduire des charges dans les élastomères. Leur présence a pour but, principalement d'accroître les propriétés mécaniques de l'élastomère (module élastique, résistante à la fatigue et propriétés à la rupture), et d'augmenter sa capacité à dissiper en partie l'énergie fournie.

IV-1 Charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé.

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences (compatibilité avec la résine de base, mouillabilité, uniformité de qualité et de granulométrie, bas prix de revient,...).

Le matériau élastomère n'est jamais utilisé seul, mais comme composant d'un mélange qui peut comporter 10 à 20 composants différents. Certains sont nécessaires pour la vulcanisation (soufre, oxyde de zinc ...), d'autres permettent d'en accélérer le processus. Certains autres protègent (antioxygènes, ...), ramollissent (huiles, graisses, acides gras, ...), ou encore colorent le vulcanisat (oxyde de zinc, lithopone, ...). Pour faciliter le mélange de ces ingrédients au caoutchouc brut, on peut ajouter une huile de mise en oeuvre.

Les caoutchoucs qui ne contiennent que des agents de mise en oeuvre et des produits chimiques destinés à la protection, la coloration et la vulcanisation sont appelés caoutchoucs pure gomme, ou non chargés. Mais la majorité des caoutchoucs utilisés pour les applications mécaniques contiennent des charges: Pour obtenir ces matériaux chargés, on effectue la polymérisation en présence des charges : le polymère constitue alors un réseau continu et les charges forment un agglomérat à l'intérieur du réseau. Le caoutchouc est alors un matériau diphasique composé de constituants avec des propriétés mécaniques complètement différentes [2].

IV-2 Le noir de carbone

L'appellation générique «noir de carbone» désigne un large éventail de produits carbonés issus de différents procédés tels que le procédé fournaise (au four), le procédé channel (de contact), le procédé lampblack (noir de fumée), le procédé noir d'acétylène, le procédé thermal ou encore le procédé plasma. Quel que soit le procédé de fabrication, les noirs de carbone appartiennent à la classe des carbones aromatiques turbostratiques, caractérisés par des températures de formation comprises entre 700 et 2500 °C. Leur structure n'est pas à proprement parler cristalline (structure tridimensionnelle ou 3D) mais les couches aromatiques qui les composent sont des graphènes (structure 2D) empilés parallèlement avec un désordre par rotation qui est à l'origine du terme turbostratique (fig. I-6).

Par un traitement thermique ultérieur prolongé jusqu'à 3000 °C, certains de ces carbones s'ordonnent progressivement pour tendre vers la structure 3D du graphite (carbones graphitables). D'autres, au contraire, conservent une structure 2D (carbones non graphitables).

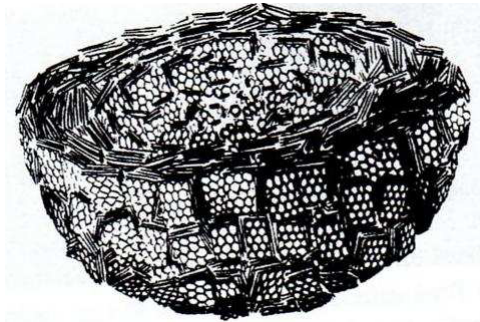


Figure I-6 : Structure en coupe d'une particule de noir de carbone composée de microcristallites

Le noir de carbone est du carbone finement divisé. On distingue plusieurs niveaux de structures (fig.I-7). Le premier niveau est constitué de particules élémentaires qui se présentent généralement sous des formes presque sphériques. Leurs diamètres varient entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Ces particules sont regroupées en structures secondaires ou agrégats, eux-mêmes regroupés en agglomérats. Alors que les deux premiers niveaux de structures (particules et agrégats) mettent en jeu des liaisons fortes de type covalentes, l'organisation en agglomérats résulte de liaisons de type Van Der Waals.

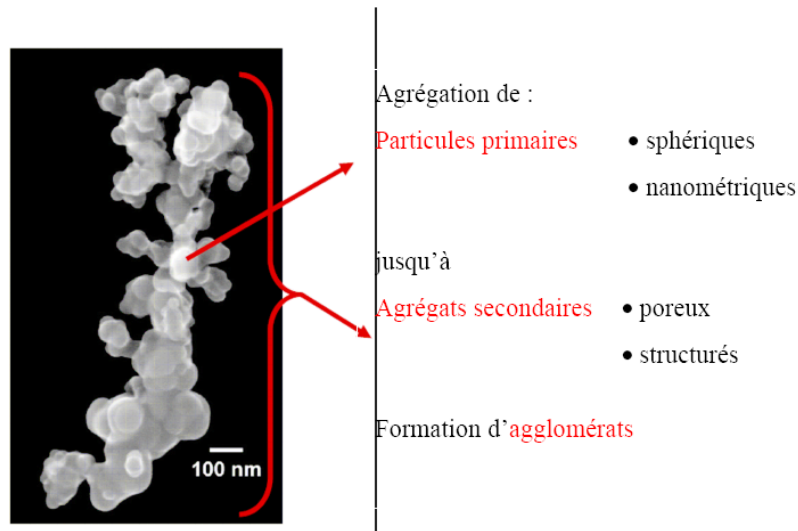


Figure I-7 : Microstructure du noir de carbone

En 1912, S.C. Mote (India-Rubber) met en évidence une forte amélioration des propriétés d'abrasion des vulcanisats par l'adjonction de noirs de carbone (ndc) par rapport aux autres types de charges.

Leur utilisation se généralise alors dans l'industrie des élastomères, le renforcement par le noir de carbone est un sujet où de nombreuses questions restent encore posées.

La nature des interactions entre les ndc et la gomme est mixte: Van der Waals (adsorption) et covalentes [3], les liaisons covalentes sont issues de réactions entre des groupes fonctionnels ou des sites actifs à la surface des ndc et les radicaux obtenus par scission des chaînes macromoléculaires lors de la mise en forme.

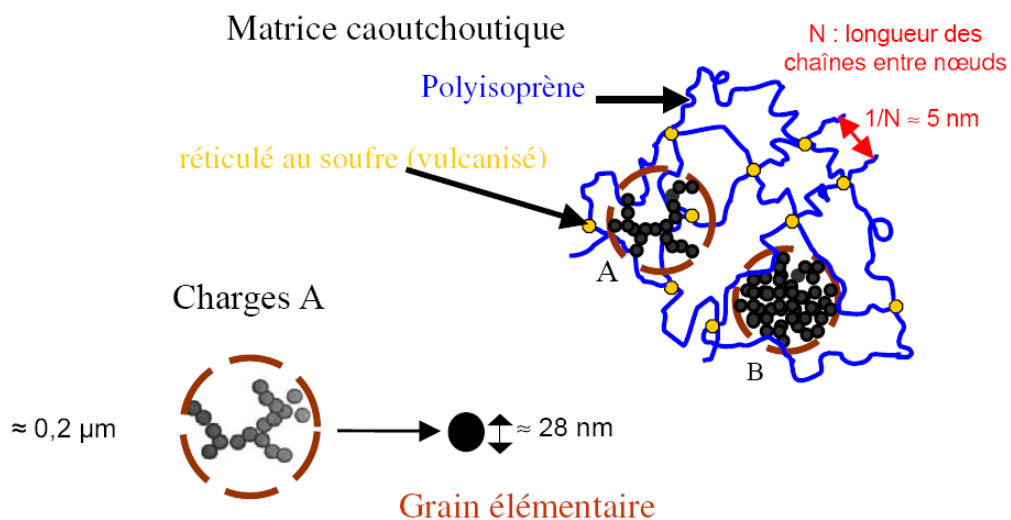


Figure I-8: Matrice caoutchoutique avec différents types d'agrégats de noir de carbone

IV-3 La silice

Les silices de synthèse sont obtenues principalement par deux grandes voies :

- les silices précipitées et les sols de silice par voie humide ;
- les silices thermiques ou de pyrogénéation par voie sèche.

Le procédé d'élaboration conditionne le type d'utilisation industrielle :

La silice précipitée est utilisée en grande partie dans les élastomères pour le renforcement, la stabilité et l'adhérence des pneumatiques. Cette charge renforçante commence seulement à être considérée dans les années 1980 quand le traitement de sa surface par des agents de recouvrement et de couplage fut opérant. De plus, avec la volonté d'obtention d'une meilleure résistance au roulement des pneumatiques, son développement se poursuit.

La substitution des charges de noir de carbone par la silice constitue le challenge relevé par Michelin en 1992. En effet, Michelin a introduit des silices dites «de haute dispersibilité» fournies par Rhodia, dans la bande de roulement d'une voiture de tourisme dont la matrice caoutchoutique est synthétique (SBR). La silice diminue la résistance au roulement des pneus tout en conservant une bonne adhérence. Le pneu peut ainsi participer à la réduction de la consommation générale du véhicule. Le renforcement du caoutchouc naturel par des particules de silice intéresse donc particulièrement les équipements de pneumatiques de poids lourds.

L'incorporation de la silice au sein d'élastomères nécessite généralement l'utilisation d'un traitement de surface afin d'améliorer leur compatibilité. Un tel traitement peut être réalisé par greffage de chaînes alkyles par estérification en milieu alcoolique. On utilise souvent le greffage de molécules silanes qui peuvent jouer selon leur nature le rôle soit d'agent de recouvrement qui permet de limiter les interactions, soit d'agent de couplage qui permet l'établissement de liaisons covalentes avec la silice. La différence entre ces deux voies (estérification ou utilisation de silanes) est que la première est un traitement global de la surface alors que la seconde permet de contrôler le traitement de surface en variant la quantité (surface traitée) et la fonctionnalité du greffage (formation de liaison covalente ou non).

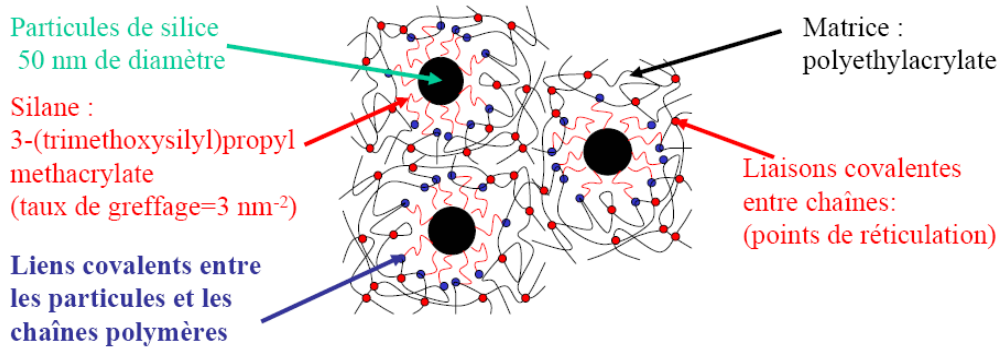


Figure 1-9 : Microstructure d'un élastomère chargé de silice

IV-4 Microstructure d'un élastomère chargé

Le renforcement a une importance capitale dans l'industrie des élastomères, malgré de nombreux travaux consacrés à ce sujet, les mécanismes qui le gouvernent ne sont pas encore complètement élucidés. Deux explications peuvent être avancées:

- les interactions entre l'élastomère et la surface de la charge (charge/matrice) sont à l'origine du renforcement;
- la restructuration des agrégats de charges en agglomérat ou en réseau percolant est à l'origine de la transmission de contraintes plus importantes dans le matériau.

Ainsi, les caractéristiques de la charge (taille, chimie de surface), les interactions entre les charges et les interactions (charge/matrice) sont les clés de compréhension du renforcement.

IV-4-1 Les interactions (charge/matrice)

Quand la silice est incorporée au caoutchouc par malaxage, une quantité significative de caoutchouc devient du caoutchouc lié résultant d'interactions entre l'élastomère et la silice. Par définition, le caoutchouc lié correspond à la fraction de polymère qui n'est pas extractible d'un mélange d'élastomère chargé cru. Cette proportion de polymère peut se trouver occluse, physioadsorbée ou chimioadsorbée à la surface de la charge.

Le caoutchouc fortement lié est chimioadsorbé par la charge. Le caoutchouc physioadsorbé faiblement lié intervient dans la formation de filaments connecteurs entre les systèmes (charge/matrice). Le caoutchouc occlus va se loger dans les vides à l'intérieur où entre les agrégats de la charge. Il se trouve emprisonné dans les cavités et participe fortement à la proportion mesurée de caoutchouc lié.

Le caoutchouc lié formé par interaction forte entre le caoutchouc et la silice est composé de deux phases ayant des mobilités différentes: une phase immobilisée et une phase mobile.

La phase immobilisée est formée autour de la surface de particules de silice l'autre est plus éloignée de la surface. L'épaisseur et l'étendue de la couche immobilisée à l'interaction dépendent du degré d'interaction entre le caoutchouc et la silice, plus haut est le degré d'interaction entre le caoutchouc et la silice, plus épaisse et immobilisée est la couche d'interface [1, 4].

IV-4-2 Les réseaux de charge dans la matrice: agglomération et percolation

L'agglomération ou la floculation désigne la formation dans la matrice d'amas (ou de floes). Ce mouvement d'agrégats a lieu dans la matrice à l'issue du mélangeage.

Il peut y avoir formation d'un assemblage d'agrégats appelés amas de charge. L'existence de ces agglomérats est due à une mobilité suffisante des agrégats primaires dans la matrice où ils sont incorporés [5]. Si l'agent de couplage est opérant, il réduit la mobilité des agrégats et agit contre l'agglomération. Les agglomérats silice/silice (Si-Si) présents dans les mélanges sont des agglomérats qui ne se sont pas rompus en agrégats pendant le mélangeage en raison du déficit en agent de recouvrement.

La percolation désigne le réseau de connexions possibles entre les agrégats, le seuil de percolation est atteint lorsque il existe un ensemble d'objets complètement connectés qui traversent l'échantillon, le réseau de percolation dépend de la fraction volumique de charge introduite.

Des mesures de conductivité électrique permettent de mettre en évidence la percolation dans le cas des noirs de carbone (particules électriquement conductibles).

En revanche pour les charges de silice, l'existence d'un réseau percolant n'est possible qu'à travers des interactions impliquant la participation de la matrice [1, 4, 5].

IV-4-3 Les interactions charge/matrice/charge

Quelques auteurs [6] annoncent que le renforcement aux petites déformations provient de la formation du réseau secondaire de charges floculées. [2] le confirme puisque la silice en tant que charge polaire, ne crée pas de liaisons fortes avec les chaînes apolaires de la gomme et il conclut que le renforcement est apparenté au réseau secondaire de charges floculées.

Il insiste sur la formation de ce réseau résistant aux petites déformations car les silices possèdent de fortes énergies de cohésion. Il montre également que ce renforcement, important aux petites déformations, disparaît au-dessus d'une déformation égale à 200%.

La notion d'un réseau percolant composé uniquement de charges de silice est mise en doute en cas de présence de l'agent de couplage et de recouvrement [1]. [2] considère également

l'existence d'une couche vitreuse de polymère lié adsorbée à la surface de la silice autour d'un réseau de charges percolant, assurant le transfert de contraintes lors de la sollicitation mécanique entre les agrégats de silice [1, 2, 4, 7].

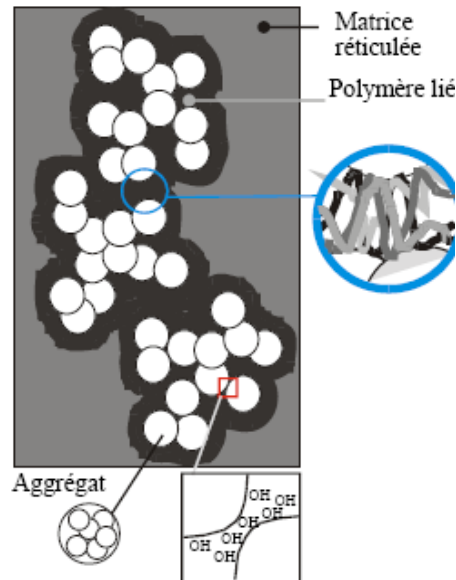


Figure I-10 : Schéma illustrant la présence du polymère à mobilité réduite « polymère lié responsable de la rigidité du réseau (Si-Pl-Si)»

V- PROPRIETES PHYSIQUES

V-1 Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse T_g est l'une des propriétés les plus caractéristiques des polymères, et en particulier des élastomères, au cours de cette transition les propriétés physiques du matériau sont modifiées de manière considérable.

En dessous de T_g , les liaisons secondaires relient les molécules pour former un solide amorphe alors qu'au-dessus de T_g , ces liaisons commencent à fondre, ce qui permet aux molécules de se déplacer. A partir de T_g un polymère devient d'abord viscoélastique puis caoutchoutique, capable de subir de grandes déformations élastiques sans rompre [8].

Les élastomères présentent toujours une valeur de T_g très inférieure à la température ambiante ce qui leur confère un état caoutchoutique à la température ambiante [9].

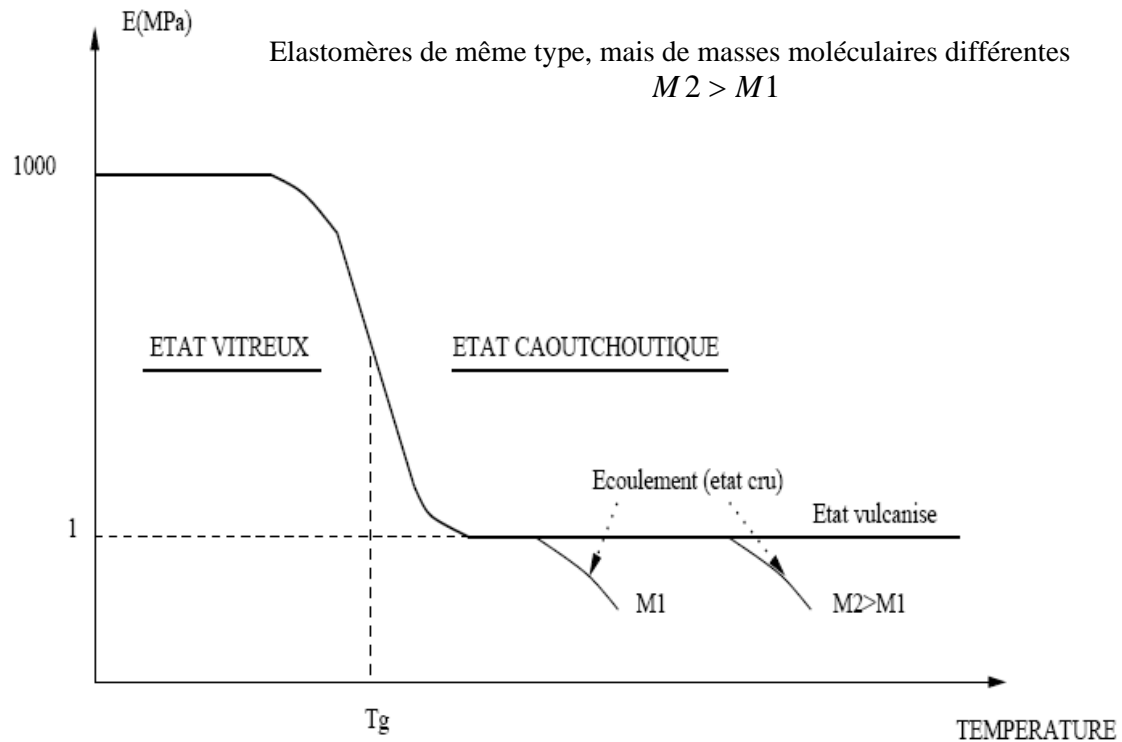


Figure I-11: Spectre thermomécanique des polymères: évolution schématique du module d'Young en fonction de la température [8].

V-2 Cristallisation

V-2-1 Aptitude des polymères à cristalliser

L'aptitude des polymères à cristalliser est favorisée par :

- la simplicité structurale de l'unité de répétition (exemple : polyéthylène).

La symétrie associée à des interactions intermoléculaires fortes. Mais ce n'est pas une condition suffisante (exemple : polyisobutylène),

- l'étirage peut aider la cristallisation,

- le taux élevé de réticulation peut aussi limiter la cristallisation,

- une flexibilité importante des chaînes abaisse la température de cristallisation.

La caractérisation de l'état obtenu après cristallisation est difficile, du fait de la large gamme de dimensions caractéristiques présentes. Un certain nombre de techniques complémentaires sont nécessaires selon l'information que l'on désire obtenir: la taille des cristallites ou des sphérolites, le taux de cristallinité, leur orientation. Parmi les techniques les plus employées, on peut noter: la microscopie optique, la microscopie électronique et à force atomique, la calorimétrie, la spectroscopie IR ou Raman, la diffusion de rayons X, la RMN,...

V-2-2 Cristallisation des élastomères

Le caoutchouc naturel se différencie principalement des caoutchoucs synthétiques tels que le SBR par sa capacité à cristalliser. La cristallisation peut se produire à froid ou bien sous étirement. Elle se traduit par l'apparition d'un édifice tridimensionnel ordonné comparable à la cristallisation dans les métaux. L'aptitude du caoutchouc naturel à cristalliser aux grandes déformations lui procure une bonne résistance à la rupture. Les cristallites peuvent contribuer à l'arrêt de la propagation des fissures puisque les grandes déformations locales induisent l'apparition de cristallites rigides qui favorisent la bifurcation des fissures [10].

Le caoutchouc naturel, extrait de l'hévéa, est constitué de 99% de polyisoprène cis-1.4. La conformation en cis est à l'origine de son aptitude à cristalliser. Malgré l'effort accompli pour fabriquer un caoutchouc synthétique de composition chimique similaire au caoutchouc naturel, les propriétés mécaniques restent inférieures à celles du caoutchouc naturel. Cette différence est attribuée principalement aux irrégularités géométriques présentes dans l'arrangement des molécules synthétiques réduisant son aptitude à cristalliser.

[11], ajoute que ce caractère est lié à la nature linéaire des chaînes du caoutchouc synthétique polyisoprène en comparaison avec le caoutchouc naturel pour lequel la majorité des chaînes sont ramifiées. Les points de ramification agissent comme des noeuds de réticulation en accentuant l'orientation des chaînes entre ces points formant un réseau induisant ainsi l'apparition des cristallites. Un taux de réticulation trop élevé peut être également à l'origine de la diminution de la vitesse de cristallisation [12, 13] à cause de l'hétérogénéité des longueurs de chaînes entre ponts.

Le phénomène de la cristallisation a été observé par FEUCHTER avant 1940 sur le caoutchouc naturel à température ambiante lorsqu'il est étiré. En 1947, FLORY [14] élabore les bases de la cristallisation sous tension des élastomères. La capacité à cristalliser dépend de la stéréo régularité, de la dispersion des masses moléculaires, et des degrés de branchement des chaînes [15].

V-2-3 Approche théorique

Deux principales approches semblent avoir participé à la théorie de la cristallisation: les modèles thermodynamiques et les modèles cinétiques d'AVRAMI [16] et de chaînes repliées.

V-2-3-1 Modèles thermodynamiques

La cristallisation peut être thermodynamiquement décrite ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{crist} - G_{amorphe} \\ &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}\quad (I-1)$$

Où G_{crist} (resp. $G_{amorphe}$) est l'énergie libre de la phase cristalline (resp. amorphe) et $\Delta H, \Delta S$ l'enthalpie et l'entropie de cristallisation. La cristallisation devient possible lorsqu'elle provoque une diminution de l'énergie libre du système et se poursuit jusqu'à ce que G soit minimale. Ce minimum est atteint bien avant que l'ensemble de la phase amorphe soit transformé en phase cristalline. Ceci vient du fait que le passage d'une chaîne de la phase amorphe à la phase cristalline modifie la structure de l'amorphe environnant et rend la transformation amorphe/cristallin énergétiquement moins favorable.

L'approche thermodynamique a permis de décrire les phases de germination [17] et d'équilibre (détermination du taux de cristallinité à l'équilibre). Dans le cas de la cristallisation induite par la déformation, le taux de cristallisation à l'état d'équilibre a été proposé par FLORY [14]:

$$V_c(\infty) = 1 - \left(\frac{\frac{3}{2} - \left(\frac{6}{\pi \bar{n}}\right)^{0.5} \lambda - \left(\frac{\lambda^2}{2} + \frac{1}{\lambda}\right) \frac{1}{\bar{n}}}{\frac{3}{2} - \frac{h}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)} \right)^{0.5} \quad (I-2)$$

Avec \bar{n} nombre de segments de chaînes entre ponts de réticulation, R constante des gaz parfaits, λ taux d'élongation, T_m température de fusion des cristallites.

V-2-3-2 Modèles cinétiques

Les modèles développés par AVRAMI pour les matériaux métalliques puis utilisés par GENT [18, 19] pour les polymères, permettent de décrire la cinétique de cristallisation.

La forme la plus simple reliant la fraction de phase non-cristallisée au temps t et au taux de transformation k est la suivante :

$$\theta = e^{-kt^n} \quad (I-3)$$

n est fonction du mode de nucléation, de l'ordre de 3 pour une cristallisation induite par la déformation et de 1 pour une cristallisation à basse température. Cependant, les hypothèses de transformation isovolume et de cristallisation complète sous-jacentes au modèle d'AVRAMI sont difficilement acceptables dans le cas des polymères.

V-2-4 Arrangement des chaînes dans la maille cristalline

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

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

Le caoutchouc naturel à une structure cristalline monoclinique, identifiée par BUNN en 1942 [20]. Un cristal de polyisoprène est composé de quatre chaînes, dont deux ont les groupements méthyles orientés vers le haut et les deux autres ont les groupements méthyles orientés vers le bas (fig. I-12).

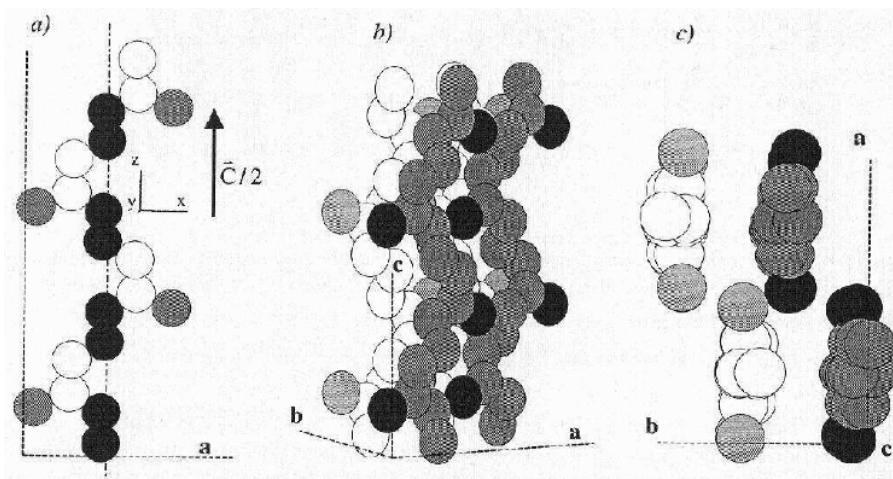


Figure I-12 : Configuration de la chaîne *cis*-polyisoprène (noir : simple liaison, blanc : double liaison, gris : groupe méthyle) . b) et c) Empaquetage des chaînes dans la maille cristalline [21]

V-2-5 Morphologie semi cristalline

Les différents modes d'organisation des chaînes dans un polymère partiellement cristallisé ont été étudiés par diffraction de rayons X aux petits angles et par microscopie électronique à transmission (MET) entre autre, dans le but de déterminer le type d'arrangement cristallin qui se formait (lamellaire, fibrilles, sphérolites).

La cristallisation des polymères est complexe car elle nécessite la mobilité des chaînes macromoléculaires. La cristallisation peut donc se produire à la suite d'une contrainte mécanique (induite par étirage) ou bien d'un traitement thermique (à partir d'une solution diluée). Chaque mode conduit à une morphologie particulière.

Dans le cas d'un élastomère tel que le cis-polyisoprène, la cristallisation d'un échantillon non déformé est de type lamellaire (morphologie sphérolitique). L'application d'une traction conduit à la diminution de l'extension latérale des lamelles et à l'augmentation de leur épaisseur.

YEH PHILIPS a suggéré l'existence d'une transformation progressive lamellaire/fibrillaire au voisinage de la température de fusion de l'isotrope. TRABELSI

[21, 22] a établi que les cristallites étaient fibrillaires au dessus de $\lambda=3$.

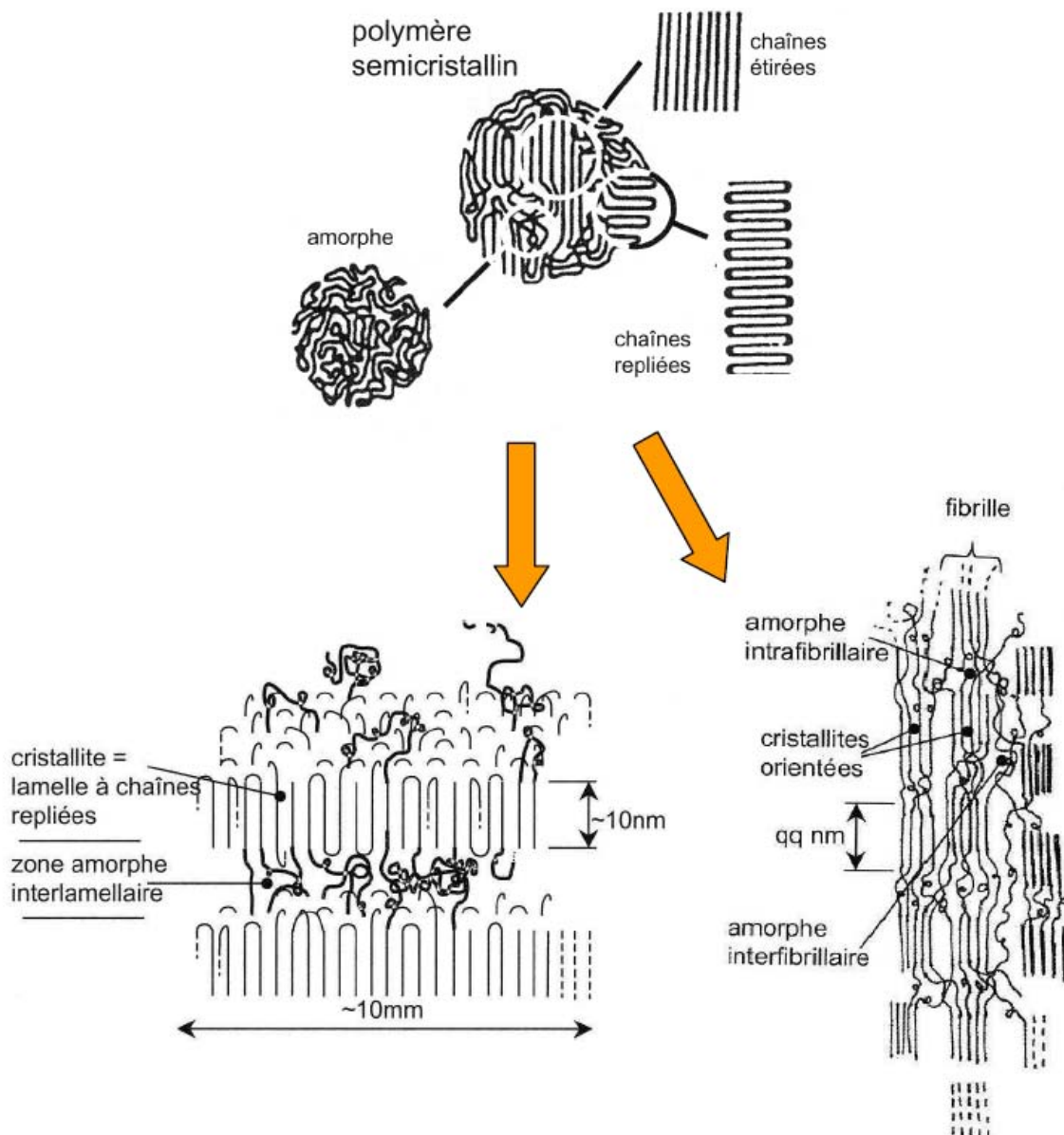


Figure I-13: en haut: Les différents modes d'organisation des chaînes dans un polymère partiellement cristallisé. En bas: Détail de l'arrangement des chaînes dans un polymère partiellement cristallisé, (gauche) un modèle de cristallites à partir de chaînes repliées, (droite) un modèle de cristallites à partir de chaînes étirées [22].

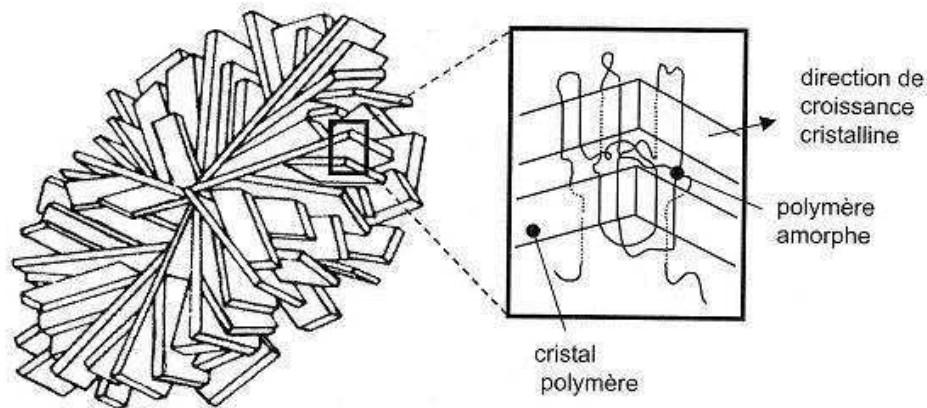


Figure I-14 : Morphologie sphérolitique

V-2-6 Cristallisation sous étirement

A l'échelle supramoléculaire (quelque dizaine de nm), le caoutchouc naturel doit être vu comme un enchevêtrement de chaînes macromoléculaires. Durant la déformation et à température ambiante, les chaînes du caoutchouc naturel s'orientent à partir de leur état aléatoire en pelote dans le sens de l'étirement, la géométrie en cis permet un rapprochement étroit entre les chaînes voisines réduisant au minimum leur potentiel d'interactions de type Van der Waals. L'ordre créé diminue l'entropie de conformation impliquant l'augmentation de la température interne de cristallisation. Une phase cristalline par opposition à la phase amorphe apparaît et se développe ainsi avec la déformation.

La cristallisation sous déformation est également affectée par l'échauffement. En effet, si la température de la pièce en caoutchouc naturel est trop élevée, le caoutchouc naturel ne cristallise plus. Pour le caoutchouc naturel, la température de cristallisation T_m est située entre 30 et 40 °C à déformation nulle et augmente jusqu'à 75 °C pour un taux de déformation appliqué égal à 300%. Au-delà de cette température, il y a disparition du renforcement apporté par les cristallites ne se produisant plus même pour des taux d'élongation très élevés. La cinétique de cristallisation peut être décrite en trois étapes : nucléation ou germination des cristallites, croissance et équilibre [4].

L'évolution de la structure cristalline en fonction du taux de déformation imposé est d'abord décrite par Andrews. La Figure I-15 rappelle les différents types de structures rencontrés lors des observations effectuées au microscope électronique en transmission (MET) sur des films minces pré-étirés à différents niveaux de déformation. Les lamelles restent toujours arrangées perpendiculairement à la direction de traction. La description de l'évolution de la phase cristalline du caoutchouc naturel soumis à des basses températures ou sous sollicitations mécaniques est réalisée au moyen de la mesure de la variation de volume

ou par des essais de diffraction aux rayons X. Ces techniques ont pour objectif de décrire la cinétique de cristallisation, l'édifice cristallin, son orientation et de quantifier la proportion de phase cristalline produite: le taux de cristallisation.

La technique dite de 'Debye Sherrer' permet, après traversée de l'échantillon, de détecter le faisceau de rayons X diffracté et enregistré sur un film photographique (fig. I-16) donnant ainsi une information globale très riche d'enseignement sur la phase amorphe (halo diffus) et sur la phase cristalline (taches claires indiquant les positions des plans cristallins).

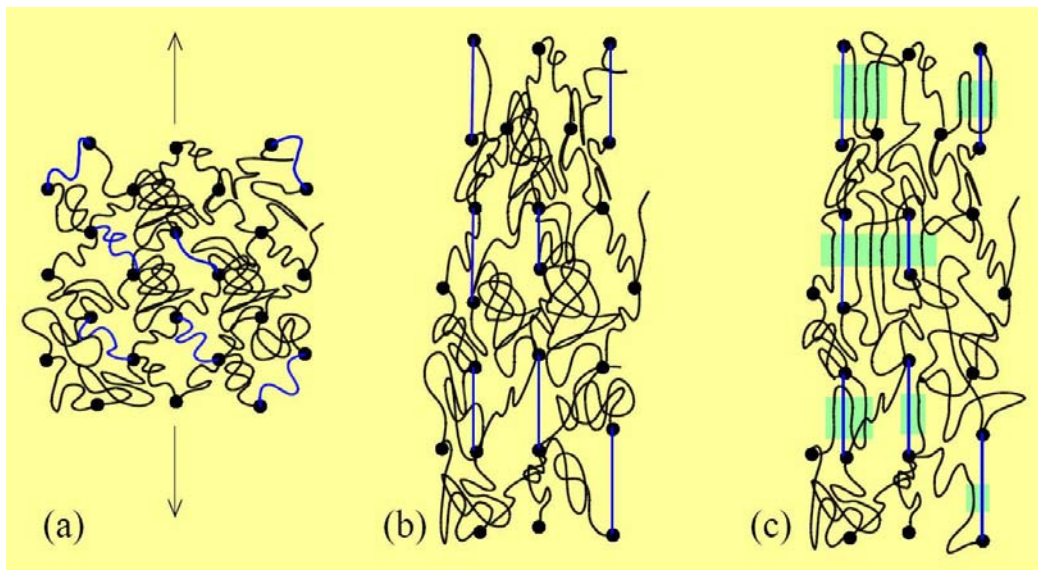


Figure 1-15: Modèle de la cristallisation sous contrainte dans le NR vulcanisé :
(a) Avant déformation,
(b) Après déformation,
(c) Les cristallites naissent à partir des chaînes étendues (parties vertes).

Deux types de maille cristalline ont été proposés pour décrire l'édifice cristallin formé au cours de la déformation: structure orthorhombique ou monoclinique [20]. La structure monoclinique ne se distingue de celle de l'orthorhombique que par l'angle d'orientation des cristaux dans la direction de traction (92° pour la maille monoclinique et 90° dans le cas d'une maille orthorhombique). Ceci indique que les chaînes sont quasiment allongées dans la direction de traction et rend compte par ailleurs, de l'orthotropie induite par l'apparition des cristaux [4].

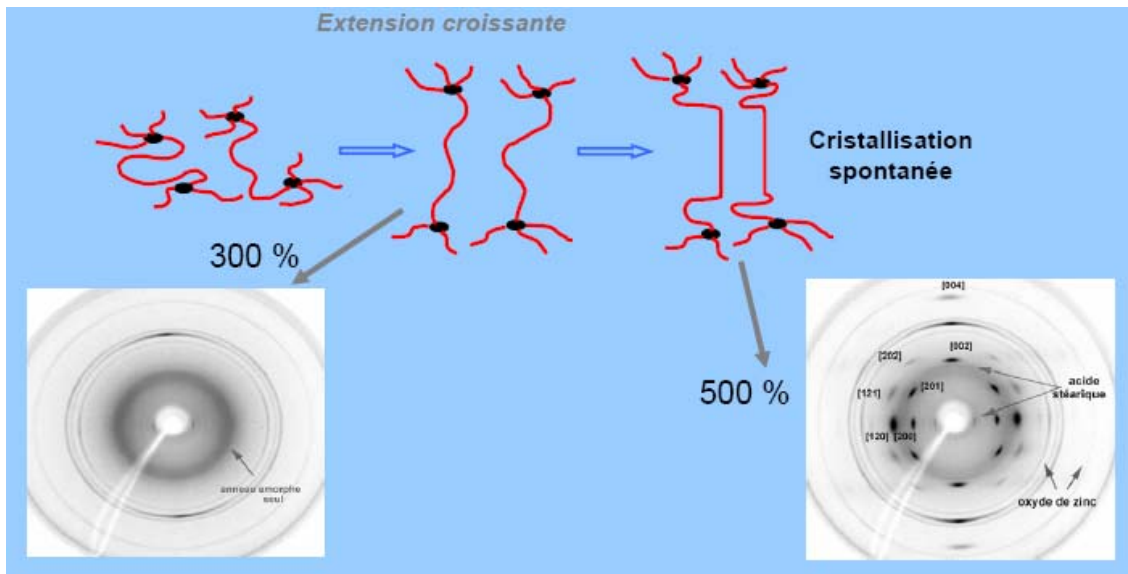


Figure I-16 : Clichés de diffraction obtenus au synchrotron sur le caoutchouc naturel durant l'étirement

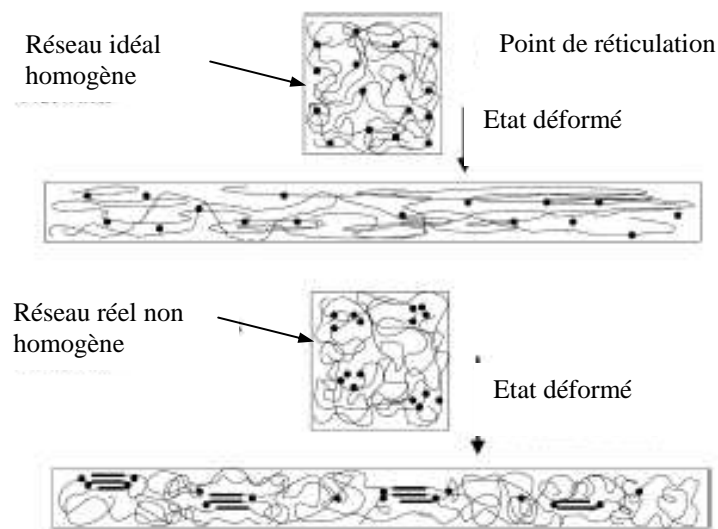


Figure I-17 : Influence de la topologie du réseau de réticulation sur la prolifération des sites de cristallisation.

L'hétérogénéité de la topologie de réticulation dans le caoutchouc naturel vulcanisé accentue la création de la structure microfibrillaire composée de segments cristallins entre les noeuds de réticulation durant l'étirement (fig. I-17). Sous l'action de la déformation, seules les macromolécules de petites longueurs entre les noeuds de réticulations peuvent atteindre des taux de déformation amenant à la cristallisation, les macromolécules de plus grande longueur restent dans l'état aléatoire d'enchevêtrement.

La Figure 1-18 illustre l'évolution du taux de cristallisation χ en fonction du taux d'élongation imposé, calculé par différents auteurs [14, 23]. Le taux de cristallisation ne dépasse pas en général les 30% même en condition extrême de déformation.

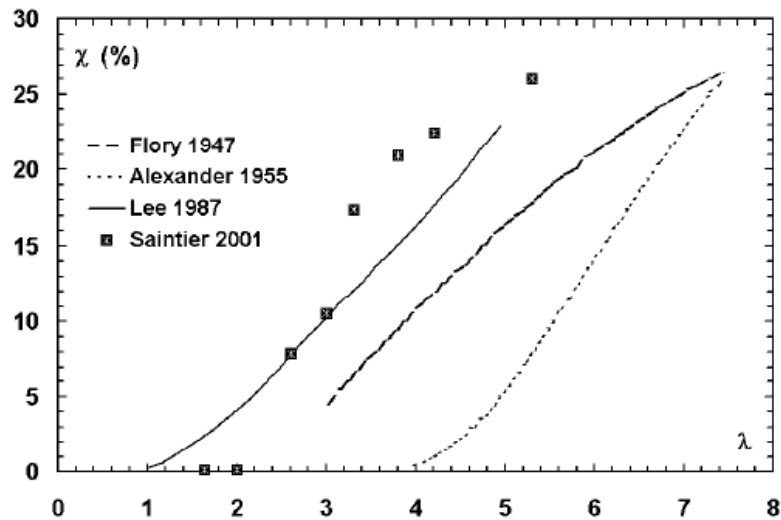


Figure 1-18 : Evolution du taux de cristallisation en fonction du taux d'élongation du caoutchouc naturel et du caoutchouc naturel chargé de noirs de carbone

VI- COMPORTEMENT MÉCANIQUE D'UN ÉLASTOMÈRE

Les élastomères se distinguent par cinq grands phénomènes mécaniques macroscopiques dont les origines ne sont toujours pas clairement identifiées.

Ces phénomènes sont l'effet Mullins, l'élasticité caoutchoutique, la viscoélasticité, l'amplification des déformations et l'effet Payne.

VI-1 Le module

Le module d'Young est la constante élastique qui, pour un matériau homogène isotrope, lie la contrainte à la déformation. On l'exprime en MPa. Ce coefficient caractérise la raideur du matériau. Quand on parle de module d'élasticité, on sous-entend "en traction", il conviendrait, en toute rigueur, de préciser à chaque fois quel mode de chargement a servi à le déterminer. En effet, selon les matériaux (c'est le cas de composites) le module d'élasticité n'est pas le même en traction, en compression ou en flexion.

Pour déterminer le module d'élasticité E d'un matériau isotrope, on réalise un essai de traction et on enregistre le couple contrainte-déformation. La pente de la courbe dans sa partie linéaire correspond au module d'élasticité en traction du matériau (fig.1-19).

Le module E d'un caoutchouc naturel est typiquement de l'ordre de 1000 fois inférieur à celui des plastiques durs et il est possible d'obtenir des déformations atteignant 10 à 15 fois la dimension originale [22].

Pour de très faibles sollicitations le comportement de l'élastomère est linéaire et le module est indépendant de la déformation (ou de la contrainte) appliquée. Pour de plus grandes déformations, on observe un comportement non linéaire (fig. I-19).

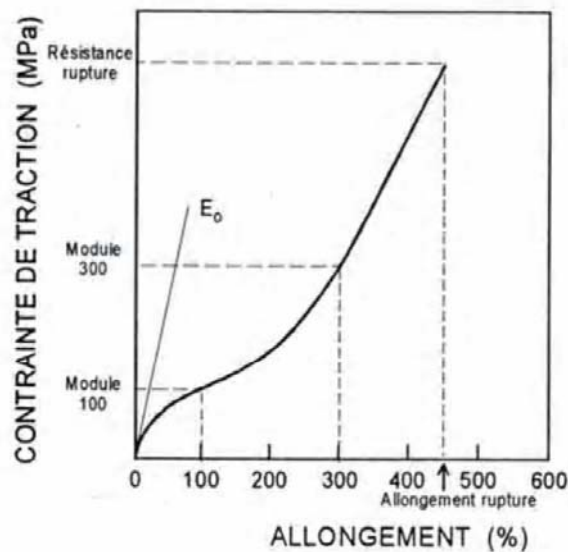


Figure I-19 : Courbe contrainte - déformation typique

VI-2 L'élasticité caoutchoutique

VI-2-1 Définition

Le caractère d'élasticité se traduit par la capacité du caoutchouc de subir de larges déformations sans rupture et de récupérer spontanément ses dimensions initiales d'une manière réversible.

Pour qu'un matériau soit mécaniquement reconnu comme un caoutchouc, la structure moléculaire doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Les chaînes de polymères doivent être flexibles pour qu'elles puissent changer de conformation lors de l'application d'une contrainte.
- Elles doivent être liées entre elles par des nœuds pour donner lieu à un réseau.

Ceci permet d'empêcher le glissement pendant une déformation permanente et garantit la réversibilité de la déformation [1].

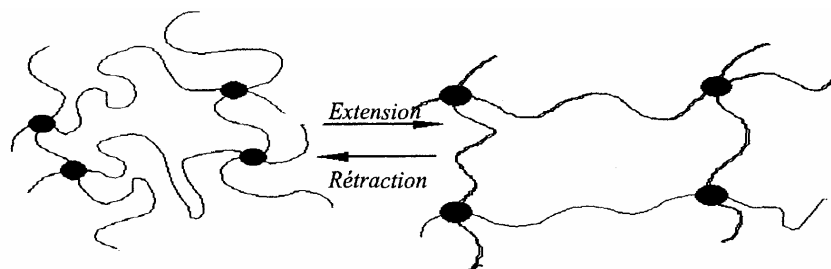


Figure I-20 : Représentation microscopique du caractère d'élasticité d'un réseau de chaînes d'un caoutchouc ainsi que de la réversibilité de la déformation.

VI-2-2 Elasticité temporaire des caoutchoucs crus

Les polymères se mettent en oeuvre à l'état fondu, c'est-à-dire dans les conditions de fréquence et de température de la zone d'écoulement. Les polymères fondus sont viscoélastiques. La composante élastique est non négligeable devant la composante visqueuse. Elle est due à l'existence de points d'enchevêtrement. Si un ensemble de chaînes enchevêtrées est soumis à une force macroscopique, les chaînes vont se déformer sous l'action des forces microscopiques transmises grâce aux enchevêtrements. On observe une élasticité instantanée. Néanmoins les chaînes vont progressivement glisser les unes par rapport aux autres pour éliminer ces contraintes. La conséquence macroscopique est un écoulement du matériau. L'élasticité caoutchoutique n'est alors que temporaire. Pour stabiliser l'élasticité, on réticule les chaînes. On suppose qu'à temps long les enchevêtrements ne contribuent plus à l'élasticité. L'élément élastique de base est la portion de chaîne entre deux enchevêtrements consécutifs. Le plateau caoutchoutique observé en mesure dynamique est la conséquence directe des enchevêtrements et peut donc être interprété en termes d'élasticité d'un réseau temporaire.

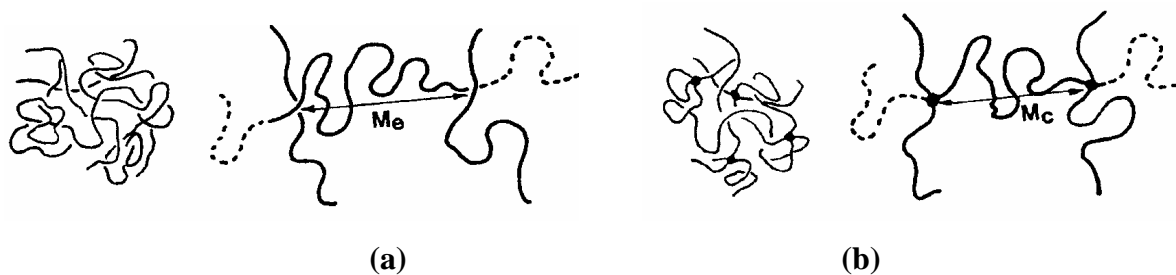


Figure 1-21: (a) Elasticité temporaire du réseau d'enchevêtrement, (b) Elasticité permanente du réseau de réticulation

VI-3 Comportement mécanique d'un élastomère chargé

VI-3-1 L'effet Payne

Dans le domaine des déformations inférieures à 100%, la matrice élastomère montre un comportement linéaire. L'introduction de charge conduit à une non linéarité du comportement. L'effet Payne est illustré par le fait que les élastomères chargés présentent une diminution importante du module dynamique avec l'amplitude de la déformation.

C'est une non linéarité qui intervient à des déformations extrêmement faibles.

De nombreuses études sur les élastomères chargés ont montré que l'augmentation du taux de déformation est à l'origine de l'élasticité non linéaire. Cette non linéarité a été décrite pour la première fois par PAYNE en 1965 et a fait l'objet depuis de nombreuses études [Payne, 1965, WANG, 1997, 1998 et 1999, CHAZEAU, 2000, DONNET, 2003]. Cet effet de non linéarité apparaît pour des fractions en volume de charge qui correspondent au seuil de percolation. Elle s'accroît quand on augmente le taux de charges. Il existe une réversibilité partielle de cet effet, mais le retour à la valeur initiale nécessite un temps long à température ordinaire ou de chauffer l'échantillon. On a déjà indiqué que l'apparition de cette non linéarité était associée à la fraction de volume de charge égale ou supérieure au seuil de percolation.

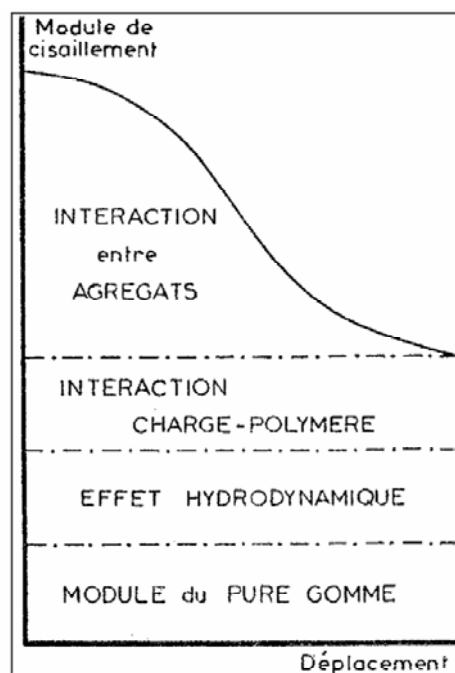


Figure I-22: Variation du module de cisaillement d'élastomère renforcé en fonction du taux de déformation

Différentes origines ont été attribuées à cet effet:

Kraus a initialement proposé que l'effet Payne était lié à des mécanismes d'agglomération et de désagglomération des charges: ce modèle ne prenant pas en compte les interactions existantes entre les charges (ou agrégats) et le polymère:

LAPRA [24] a enfin pris en compte la présence d'une couche de polymère "immobilisé". L'énergie mécanique fournie pour déformer les échantillons jouerait un rôle comparable à celui d'une élévation de température, redonnant de la mobilité à la couche "immobilisée".

Du point de vue expérimental, il a été montré que la nature des interactions entre charges et polymère a une incidence particulière sur le comportement macroscopique de ces systèmes [24, 25]. A iso fraction volumique de charges, il a été mis en évidence que l'effet Payne augmente avec la surface spécifique du renfort et la dispersibilité du renfort [24].

LADOUCE et al ont montré qu'à chimie de surface et surface spécifique similaire, cet effet ne dépendrait pas de la distance entre particules, mais uniquement de la nature et l'intensité des interactions entre charges et polymère [26].

La dernière origine affectée à cet effet est un désenchevêtrement entre polymère lié et le polymère en masse. Ces deux origines supposent qu'il existe au sein du polymère des mobilités différentes des chaînes en fonction de la distance à la surface des charges.

VI-3-2 L'effet Mullins

Aux grandes déformations, pour un chargement cyclique à élongation maximale imposée, on observe une perte de rigidité du matériau au cours des cycles de chargement menant à une diminution de la contrainte qui se stabilise au bout de quelques cycles.

Cet effet est appelé effet Mullins. En 1947, MULLINS [27, 28, 29] réalise plusieurs campagnes expérimentales, sur cinq mélanges différents, pour tenter de mieux comprendre et d'expliquer ce phénomène qui porte actuellement son nom. Ses principales remarques furent les suivantes:

- tous les élastomères, vulcanisés et non réticulés, chargés et non chargés présentent ce phénomène d'adoucissement avec une importance plus grande pour les élastomères contenant des charges ;

- le "module" d'un élastomère diminue après un premier cycle pour les déformations inférieures ou égales à la déformation maximale imposée lors du premier cycle;

- lorsque la déformation est supérieure aux cycles précédents, le matériau n'est pas adouci (figure I-23);

- le plus grand pourcentage de l'adoucissement est obtenu lors du premier cycle avec une stabilisation du comportement après 3 ou 4 cycles suivant les élongations imposées.

Plus l'élongation est grande, plus le nombre de cycles permettant la stabilisation du matériau est important.

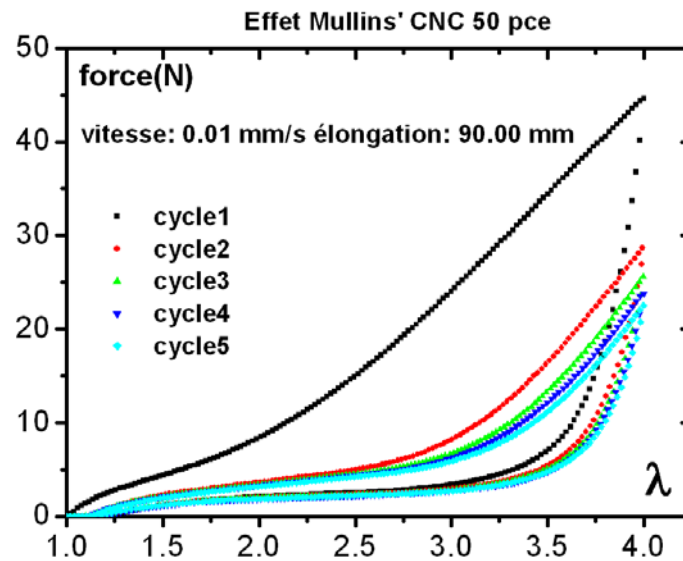


Figure I-23: Courbe contrainte - élongation schématisant l'effet Mullins pour un caoutchouc naturel chargé avec 50phr de noir de carbone

Plusieurs hypothèses peuvent être annoncées pour expliquer ce phénomène en liaison avec les interactions charge/matrice :

- rupture des chaînes interparticulaires [BOKOBZA 2003];
 - rupture ou glissement à l'interface (charge/matrice) [DANNENBERG 1975];
 - rupture du réseau de percolation formé par les charges [MULLINS 1971] [WOLFF 1996];
 - endommagement par cavitation aux pôles des inclusions ou des amas de charges [SAINTIER 2001];
 - décohésion du réseau percolant (charge/matrice/charge) [RAMIER 2004] [KLÜPPEL 2004].
- L'étude de l'effet mullins apporte des informations sur les mécanismes pouvant intervenir durant la déformation sous traction.

VI-3-3 Amplification des déformations

Comme nous l'avons signalé plus haut, la présence des charges de noir de carbone ou de silice dans le caoutchouc peut provoquer des amplifications de déformations par effet composite.

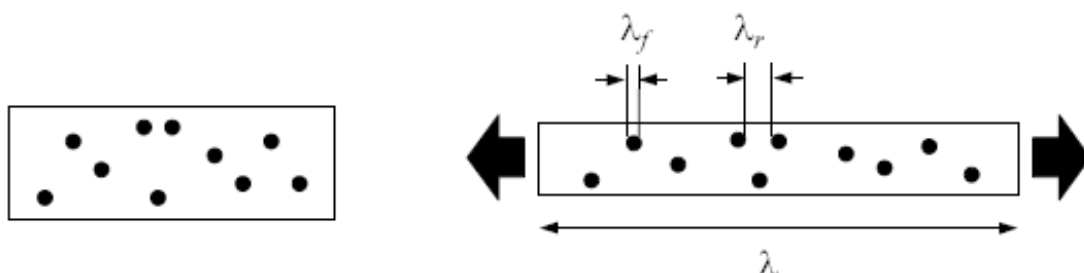


Figure I-24: Phénomène d'amplification de déformation

La plupart de ces théories dérivent des travaux d'Einstein [sur les particules en suspension décomposées en déformation de la matrice et en déformations des charges (voir figure)].

Les charges étant infiniment rigides devant la matrice polymérique, l'extension des charges λ_f (rapport de la longueur déformée sur la longueur initiale) est considérée égale à 1.

La loi de comportement de la matrice étant supposée connue, trouver le comportement du matériau chargé revient à connaître les déformations réelles de la matrice (λ_r) en fonction des déformations macroscopiques λ du matériau chargé et du taux volumique de charge.

On peut remarquer que λ_r est nécessairement supérieur à λ puisque les charges sont considérées indéformables. Il y a donc bien amplification des déformations dans la matrice [9].

Dans le cas des élastomères chargés de silice [1, 4], ont montré que dans la gamme des grandes déformations, le renforcement dépend de la rigidité du réseau mixte (liaison charge - charge au sein des sous structures et de la quantité de polymère lié) et de la réticulation globale (matrices et liaisons covalente). De plus, le phénomène d'endommagement sous forme de décohésion entre la matrice et la charge, devient prépondérant et est influencé par le type d'interaction à l'interface, c'est-à-dire la nature des liaisons entre la matrice et la charge (physiques ou covalentes).

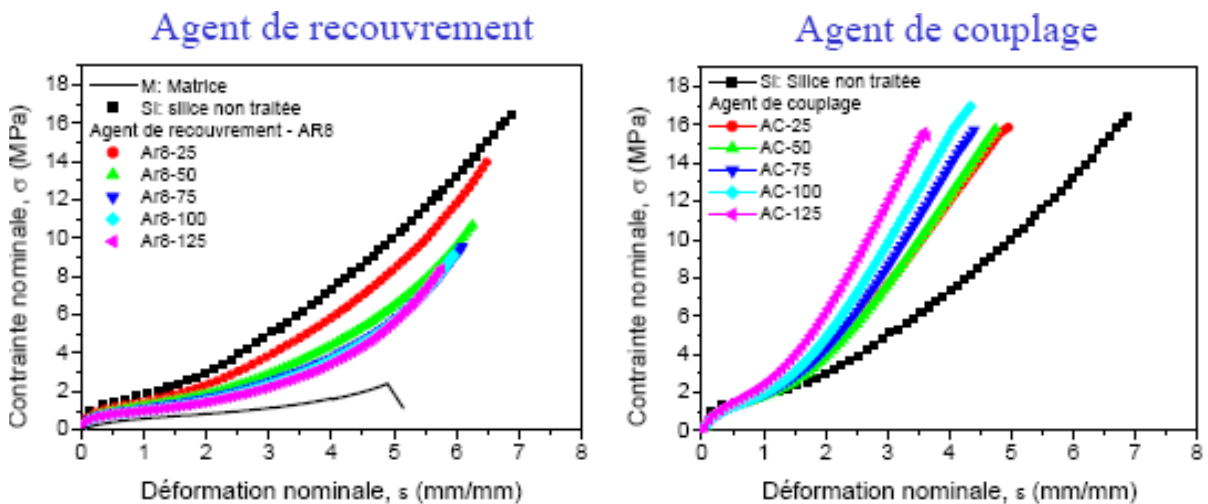


Figure I-25 : Effet des charges de silice et de leurs traitements de surface sur le comportement en traction monotone des SBR chargés [1]

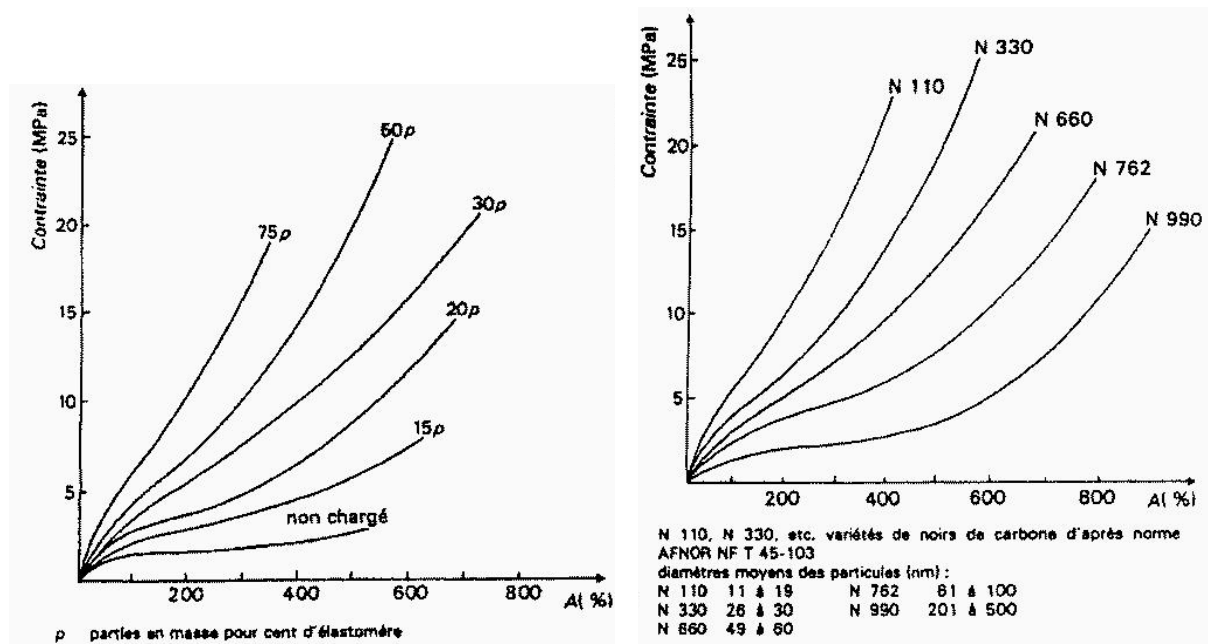


Figure I-26: Influence du taux et du type de noir de carbone sur le comportement du NR [8]

VII- CONCLUSION

Ce premier chapitre décrit la structure moléculaire des chaînes élastomères, le mode de réticulation de ces chaînes par le procédé de vulcanisation ainsi que les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux. Les élastomères sont en général utilisés en mélange avec du noir de carbone ou de silice dans le but d'améliorer certaines propriétés mécaniques (module, résistance à la rupture par fatigue ou encore par propagation de fissure,...).

Le renforcement est nécessaire dans la plupart des applications courantes des élastomères. Des petites, aux grandes déformations, le renforcement des élastomères chargés est largement influencé par les différentes interactions se créant lors de la mise en oeuvre.

Le noir de carbone est l'agent renforçant prédominant, mais les précipités de silice gagnent en importance avec les années, car les fabricants parviennent progressivement à contrebalancer les inconvénients majeurs de la silice que sont le coût élevé et la difficulté de mise en oeuvre par des propriétés intéressantes pour de nombreux domaines.

La cristallisation sous contrainte des élastomères à une grande influence sur leur comportement à la rupture pour cela il a été nécessaire de donner un aperçu un peu détaillé sur cette propriété.

Dans le cas particulier des élastomères chargés, nous avons présenté les deux propriétés spécifiques, en relation avec des phénomènes dissipatifs, que sont l'effet Mullins et l'effet Payne. Nous avons vu que de nombreuses théories ont été proposées mais qu'il n'existe pas d'accord global entre tous les auteurs pour expliquer ces phénomènes.

CHAPITRE II

MÉCANIQUE DE LA RUPTURE: CAS DES ELASTOMERES

I- INTRODUCTION

A la différence des phénomènes d'endommagement qui préparent la rupture, la ruine d'un solide est due à la création et la propagation d'un volume vide de matière, en son sein. Ce volume, appelé fissure, se propage sous l'action des forces appliquées, de façon à créer de nouvelles surfaces, conduisant à séparer en deux parties le solide initial. Cette création de nouvelles surfaces est accompagnée ou non de déformation plastique plus ou moins importante, suivant le type de la rupture.

Les matériaux peuvent se classer en deux catégories suivant la nature de leur rupture :

- les uns donnent naissance à une rupture fragile ; dans certains cas, des matériaux comme le verre se rompent brutalement sans aucune plasticité, ce qui pose problème aux bureaux d'études. En effet ce type de rupture se produit dans un laps de temps très court avec une propagation rapide des fissures, de l'ordre de 100 à 700 m/s.
- Les autres ont une rupture ductile, laissant apparaître une déformation plastique avant ou pendant la rupture, comme par exemple le cuivre ou l'aluminium. Dans ce cas, la zone rompue est plus mince et forme une striction. Ce type de rupture n'est pas instantané; elle met du temps pour se faire et dans un certain sens, elle prévient par la déformation plastique qui la précède.

Les polymères peuvent avoir les deux types de comportement ; par exemple le même polymère, peut être ductile ou fragile suivant la température de sollicitation en traction.

L'étude quantitative de la rupture des matériaux, d'un point de vue expérimental, s'effectue par l'observation de grandeurs macroscopiques. Ce type d'approche présente, d'une manière générale, l'incontestable avantage d'accéder à la mesure de ces grandeurs sans grandes difficultés à l'aide d'instruments fiables et peu onéreux. Paradoxalement, les phénomènes physiques relatifs au processus de rupture sont d'ordre microstructural et se produisent localement à une échelle beaucoup plus réduite. La difficulté majeure est donc de relier les grandeurs macroscopiques mesurées à ces mécanismes locaux pour en extraire une propriété contrôlant le phénomène.

L'histoire de la mécanique de rupture revient à la fin du 19^e siècle.

INGLIS [38] et GRIFFITH [39] ont établi la base mathématique de ce qui s'appelle aujourd'hui « la mécanique de la rupture ». Il y a deux écoles qui sont intéressées à la mécanique de rupture.

Celle du Royaume-Uni qui travaille sur la rupture des caoutchoucs ; les pères de cette école étaient RIVLIN et THOMAS [40]. La seconde école se situe aux Etats-Unis, et elle s'est spécialisée sur la rupture des métaux ; le père de cette école était IRWIN [41].

D'une manière générale, il existe deux méthodes pour étudier la rupture des élastomères en grandes déformations : les approches énergétiques et locales.

- L'approche énergétique, qui considère le problème de façon très globale. Cette méthode ne nécessite pas la connaissance de la distribution des contraintes et des déformations au voisinage des singularités (fond de fissure). Elle est basée sur le premier principe de la thermodynamique qui consiste à faire un bilan énergétique en considérant la structure entière ;
- L'approche locale au contraire cherche à décrire la propagation à partir des champs locaux.

II- L'APPROCHE ENERGETIQUE

II-1 Défauts et concentration des contraintes

Partant des forces de cohésion des atomes, on peut définir une énergie de surface, γ spécifique nécessaire à rompre l'énergie d'équilibre atomique par la création d'une surface de rupture. En théorie, l'énergie minimale consommée par la rupture d'un matériau fragile équivaut à 2γ puisqu'une rupture crée toujours deux surfaces distinctes.

La pratique expérimentale montre que l'énergie de rupture mesurée est au minimum de 3 à 4 fois 2γ et typiquement 100 à 1000 fois 2γ à la température ambiante.

En 1913, C. E. INGLIS [38], fit une analyse des contraintes sur le pourtour d'une fissure ; cette grande première a représenté un pas décisif dans la compréhension de l'instabilité d'une fissure. Dans le but de simplifier le problème, INGLIS considéra un trou de forme elliptique dans une plaque mince chargée perpendiculairement au grand axe de l'ellipse.

L'objectif de cette analyse est d'examiner quel est l'effet de ce trou sur la distribution des contraintes dans le matériau. On considère donc une plaque mince infinie, ou du moins ayant des dimensions, dans les directions X et Y , très grandes par rapport à celles du trou (fig. II-1). Cette plaque est soumise à une contrainte uniforme unidirectionnelle σ suivant l'axe Y , c'est à dire que la contrainte est perpendiculaire au grand axe de l'ellipse.

On se place dans le cas de la loi de Hooke généralisée, ce qui signifie que les hypothèses de base de la théorie de l'élasticité sont valables (isotropie, milieu homogène, mécanique des milieux continus, etc...). A ce sujet on remarquera que la mécanique des milieux continus nous interdit, par définition, la présence de toute cavité. Nous faisons donc une exception pour notre trou elliptique.

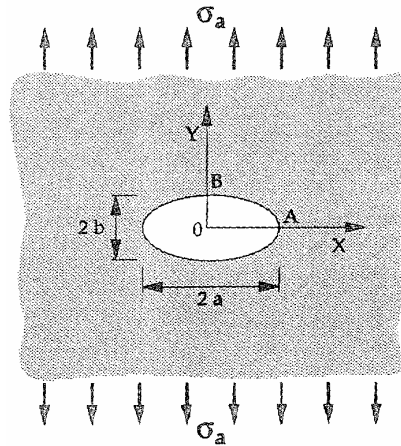


Figure II-1 : Plaque mince infinie contenant un trou elliptique

Le traitement mathématique de ce problème permet d'obtenir la variation des contraintes normales σ_{xx} et σ_{yy} qui atteint un maximum σ_m , puis elle diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du trou le long de l'axe X. A partir d'une certaine distance $\sigma_{yy} = \sigma_a$, on peut considérer que le trou n'agit plus sur la distribution des contraintes.

La contrainte normale σ_{xx} démarre à zéro pour atteindre rapidement une valeur légèrement supérieure à la contrainte appliquée σ_a , puis elle redescend à zéro lorsque la distance par rapport au trou est suffisamment grande.

Cette analyse montre qu'un simple trou provoque localement une amplification de contrainte. Cette amplification est maximale au bord du trou.

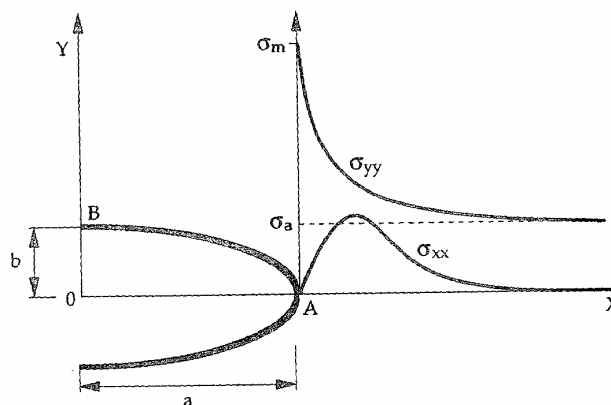


Figure II-2: Variation des contraintes normales au voisinage du trou

La contrainte maximale située à la pointe du plus grand axe est :

$$\sigma_{\max} = \sigma \left(1 + \frac{2a}{b} \right), \text{ avec } \rho = \frac{b^2}{a}, \text{ il vient } \sigma_{\max} = \sigma \sqrt{1 + 2 \frac{a}{\rho}} \quad (\text{II-1})$$

En assimilant une fissure à une ellipse où $a \gg b$,

$$\sigma_{\max} = 2\sigma \sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (\text{II-2})$$

Cette relation donne le coefficient d'amplification maximale d'une contrainte dans le cas d'une fissure de longueur a et de rayon de courbure en fond de fissure ρ ; on appelle ce coefficient le facteur de concentration de contrainte K_t .

Le rayon en fond de fissure est donc un facteur important, mais il n'est pas suffisant pour caractériser totalement une fissure. Pour le faire, il semble indispensable de rendre compte de la sévérité du système de contrainte. Les contraintes devant une fissure dépendent aussi du type de sollicitation de la fissure.

Finalement si la fissure est infiniment aigue, $\rho \rightarrow 0$, la contrainte maximale à la pointe de la fissure est infinie (champ asymptotique) même si la contrainte sur la structure est infinitésimale.

II-2 Théorie de GRIFFITH

En 1921, A. A. GRIFFITH [39] publia un article dans lequel il proposa une théorie sur la propagation d'une fissure, basée sur un critère énergétique. L'approche énergétique de GRIFFITH permet d'estimer la contrainte critique nécessaire à la propagation rapide d'une fissure supposée préétablie. Conduisant à une rupture fragile dans n'importe quel matériau. Elle permet donc de prévoir dans quelles conditions une fissure devient instable, mais elle ne se prononce pas sur la naissance de la fissure, ni sur sa propagation lente.

GRIFFITH a repris l'analyse des contraintes au bord d'un trou elliptique qui avait été faite par INGLIS, mais en considérant un rayon de courbure très faible en fond de fissure.

L'hypothèse essentielle est basée sur le fait que toute l'énergie nécessaire à l'extension de la fissure est puisée dans l'énergie élastique initialement stockée dans le matériau lors de l'application d'une contrainte σ_a . Dans un matériau purement fragile, cette énergie puisée est égale à l'énergie de surface nécessaire pour créer les deux nouvelles surfaces de la fissure lors de la rupture du matériau.

Le matériau étant élastique, il stocke l'énergie élastique sous l'effet de la sollicitation σ_a .

Si cette plaque est sans fissure, cette énergie vaut :

$$U_1 = V \frac{\sigma_a}{2E} \quad (\text{II-3})$$

Où E est le module d'Young et V le volume de la plaque.

L'énergie élastique puisée dans le matériau pour créer la fissure de longueur $2a$ vaut :

$$U_2 = \pi a^2 \frac{\sigma_a^2}{2E} \quad (\text{II-4})$$

En effet, on suppose en première approximation que l'énergie élastique est puisée uniquement dans la zone grisée cylindrique de rayon a centrée sur la fissure. Le calcul exact donne en contraintes planes (plaque mince) une valeur très voisine :

$$U_2 = \pi a^2 \frac{\sigma_a^2}{E} \quad (\text{II-5})$$

L'énergie nécessaire à la création des deux surfaces de la fissure de longueur $2a$ est proportionnelle à l'énergie de surface γ du matériau. Elle vaut :

$$U_3 = 4a\gamma \quad (\text{II-6})$$

L'énergie totale de la plaque fissurée, déformée élastiquement par la contrainte σ_a vaut alors : l'énergie élastique U_1 diminuée de l'énergie U_2 puisée pour créer la fissure, à laquelle on ajoute le troisième terme U_3 dû à la création des deux nouvelles surfaces :

$$U = U_1 - U_2 + U_3 \quad (\text{II-7})$$

$$U = V \frac{\sigma_a^2}{2E} - \pi a^2 \frac{\sigma_a^2}{E} + 4a\gamma \quad (\text{II-8})$$

Cette équation est représentée par une parabole sur la figure II-3 où l'on a schématisé la variation de U en fonction de la demie longueur a , pour une contrainte appliquée σ_a donnée.

Considérant maintenant un incrément virtuel d'extension de la fissure da .

La théorie de GRIFFITH stipule que l'état d'équilibre est atteint lorsque l'énergie libérée par cette extension da est égale à l'énergie nécessaire à la création des deux nouvelles surfaces qui résultent de cette extension.

L'équation précédente conduit au résultat suivant :

$$\frac{dU}{da} = -\frac{2\pi a}{E} \sigma_a^2 + 4\gamma \leq 0 \quad (\text{II-9})$$

La propagation de la fissure préexistante de longueur $2a$ et la rupture du matériau ne sont possibles qu'au delà de la contrainte critique σ_c , telle que la relation précédente soit une égalité obtenue pour $\sigma_a = \sigma_c$ soit :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (\text{II-10})$$

Pour $\sigma_a > \sigma_c$ la fissure de longueur $2a$ est instable, elle se propage rapidement et il y'a rupture ; lorsque $\sigma_a < \sigma_c$, la fissure ne se propage pas.

On s'est rapidement rendu compte par l'expérimentation que même pour des solides au comportement presque idéalement élastique comme les verres, la contrainte de rupture est sensiblement plus élevée que celle calculée par l'équation précédente. IRWIN a proposé la modification de l'équation de GRIFFITH pour y inclure l'expression de la déformation plastique

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E(\gamma + \gamma_p)}{\pi a}} \quad (\text{II-11})$$

γ_p représente le travail plastique par unité de surface pour la nouvelle surface créée, et est sensiblement plus élevé que γ qui ne prend en compte que le travail nécessaire à la rupture des liaisons atomiques, sans dissipation plastique quelconque.

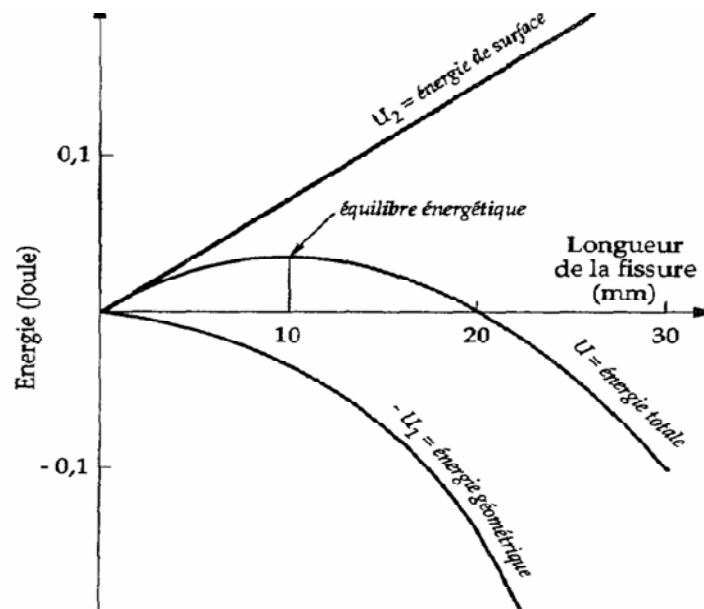


Figure II-3 : Variation de l'énergie en fonction de la longueur de la fissure dans le cas d'une plaque mince en verre soumise à une charge constante

Il est important de noter que la relation donnant la valeur de la contrainte critique de rupture σ_c , est définie pour une fissure interne elliptique de longueur $2a$; mais cette équation est aussi valable pour une fissure de surface, c'est-à-dire une rayure ou une entaille de longueur a et qui aurait la forme d'une demi-ellipse (fig. II-4).

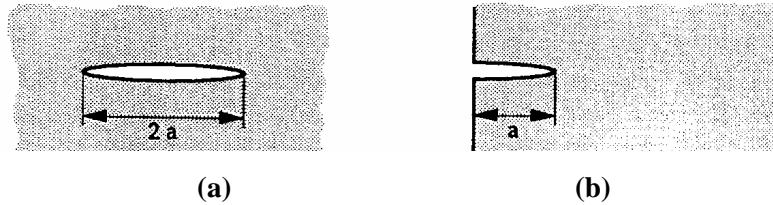


Figure II-4 : (a) fissure interne elliptique de longueur $2a$
(b) entaille de longueur a

La théorie de GRIFFITH fournit une bonne prédiction qualitative du comportement fragile des polymères, comme par exemple le polystyrène (PS) ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et l'on trouve que la contrainte de rupture varie en $a^{-1/2}$ ($2a$ taille de la fissure), conformément à la relation démontrée précédemment. Cependant, si l'on entreprend de calculer l'énergie de surface γ à partir de cette relation en mesurant σ_c sur des éprouvettes contenant des fissures artificielles faites à la main de l'homme et de longueur connue, on obtient des résultats surprenants. Ce désaccord provient du fait que la théorie de GRIFFITH suppose le matériau rigoureusement élastique sans aucune déformation plastique.

Dans le cas des polymères, même s'ils se comportent macroscopiquement de manière fragile sans plasticité apparente, il apparaît toujours soit une certaine plasticité à un niveau très locale en fond de fissure, soit un autre mécanisme consommateur d'énergie comme la formation de craquelures en tête de fissure par exemple. L'énergie absorbée par ces mécanismes locaux consommateurs d'énergie est bien supérieure à l'énergie γ pour créer les surfaces de la fissure; ce qui explique pourquoi la valeur de γ calculée par la formule de GRIFFITH est bien plus élevée que la valeur réelle.

II-3 Energie surfacique de rupture

Quand on fournit de l'énergie à un système, nous avons une compétition entre le stockage de cette énergie dans le matériau sous forme de déformation élastique et la dissipation de cette énergie pour créer une surface. Cette dissipation d'énergie est localisée dans une zone en amont du front de fissure qui est souvent une zone de déformation plastique, dont les dimensions sont petites devant la surface de la fissure [42].

La théorie de GRIFFITH doit donc être modifiée pour les polymères en faisant intervenir une nouvelle grandeur: l'énergie de rupture G_c rapportée à l'unité de surface. Par définition on appelle G_c l'énergie nécessaire pour créer une unité de surface de fissure par extension d'une fissure existante, ou encore l'énergie élastique puisée dans le matériau déformé. Cette énergie est caractéristique d'un solide donné. Si G_c est élevée cela veut dire qu'il est difficile de propager une fissure. Cette énergie englobe aussi bien le terme d'énergie de surface 2γ que les autres termes d'énergie absorbée par les mécanismes consommateurs d'énergie.

Dans le cas particulier d'un matériau purement fragile (comme un verre par exemple), on peut écrire que $G_c = 2\gamma$ (le facteur 2 est dû au fait qu'une fissure comporte deux surfaces) et on retrouve la théorie de GRIFFITH initiale.

Dans un polymère, la propagation d'une fissure se fait souvent à partir de craquelures avec ses fibrilles, au sommet de cette fissure. Dans ce cas, il est important de remarquer que la rupture des fibrilles elle-même, n'absorbe que de faibles quantités d'énergie.

La principale contribution à l'énergie G est la déformation plastique lors de la fibrillation. Celle-ci demande un désenchevêtrement des molécules. Plus les fibrilles sont résistantes plus la craquelure peut s'ouvrir en tête de fissure, plus le désenchevêtrement est grand et plus la craquelure consomme d'énergie.

La grandeur G est toujours mesurable, elle dépend de la géométrie de l'échantillon et du chargement appliqué. Pour ce faire, on utilise des éprouvettes standard constituées d'un bloc parallélépipédique contenant une entaille permettant de créer une fissure.

Ces éprouvettes peuvent être sollicitées de diverses manières appelées modes de sollicitation comme le montre la figure II-5.

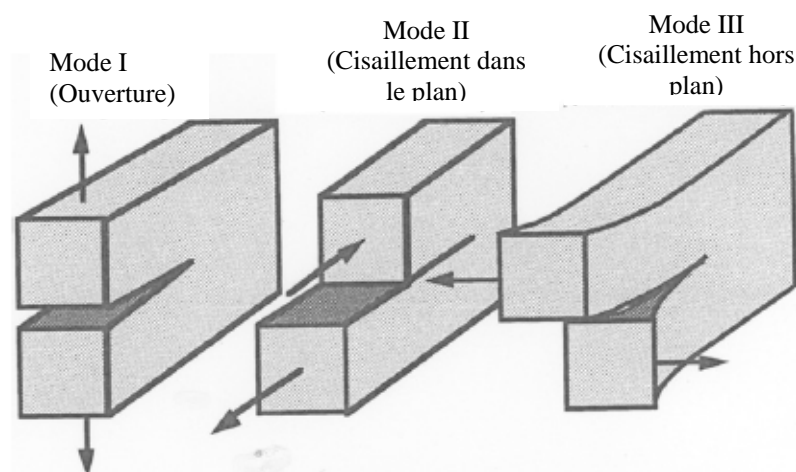


Figure II-5: Différents modes de sollicitation

Le mode I soit l'ouverture par clivage est le plus rencontré dans la pratique des essais de matériaux, car il correspond au mode de chargement qui crée le moins de plasticité dans les solides isotrope ; par conséquent, c'est le mode le moins dissipatif, et donc celui qui engendre la rupture des structures avec l'apport d'énergie extérieure le plus faible. Il est ainsi souvent le plus critique, en particulier pour les polymères homogènes. Essentiellement pour cette raison, la plupart des études de la mécanique de la rupture ont été effectuées en utilisant ce mode.

Le mode II résulte du cisaillement dans le plan de la fissure, et est également dans certains cas un mode de sollicitation critique, en particulier pour les matériaux composites à matrice organique fortement anisotropes.

Le mode III consiste en un chargement hors plan de la structure du type déchirure, et est en général moins critique par la plasticité élevée qu'il produit.

Toutefois, il convient de garder en mémoire que dans les cas pratiques de sollicitation de structures, tous ces modes peuvent être combinés. Le mode le plus critique engendre la rupture de la structure en premier.

Dans notre étude, on ne considérera que le mode I de sollicitation par ouverture, qui est considéré généralement comme le plus sévère, il est très facile à mettre en œuvre à l'aide d'une machine de traction.

III- L'APPROCHE LOCALE

III-1 Amplification des contraintes au voisinage d'une fissure

Les approches énergétiques globales sont, cependant, seulement utilisées pour caractériser qualitativement la rupture des matériaux sous des sollicitations simples.

Elles ne sont pas appropriées, par exemple, pour des chargements en mode mixte. Dans ce cas, les approches locales représentent une bonne alternative qui permettrait d'indiquer l'amorçage d'une fissure, la direction de la progression de celle-ci ainsi que la cinétique de sa propagation.

En 1913, INGLIS a montré qu'une cavité elliptique amplifie localement la contrainte appliquée à un matériau. Prenons l'exemple d'une plaque mince contenant une cavité elliptique dont les dimensions sont petites devant celles de la plaque. Le grand axe $2a$ est orienté suivant Ox et le petit axe selon Oy . Considérons une sollicitation uniaxiale σ_a appliquée suivant la direction Oy : la contrainte appliquée est donc perpendiculaire au grand axe de l'ellipse. La théorie de l'élasticité linéaire permet de calculer le champ de contrainte en

tout point du matériau situé sur l'axe Ox , et notamment les contraintes normales σ_{yy} parallèles à la direction de la sollicitation Oy .

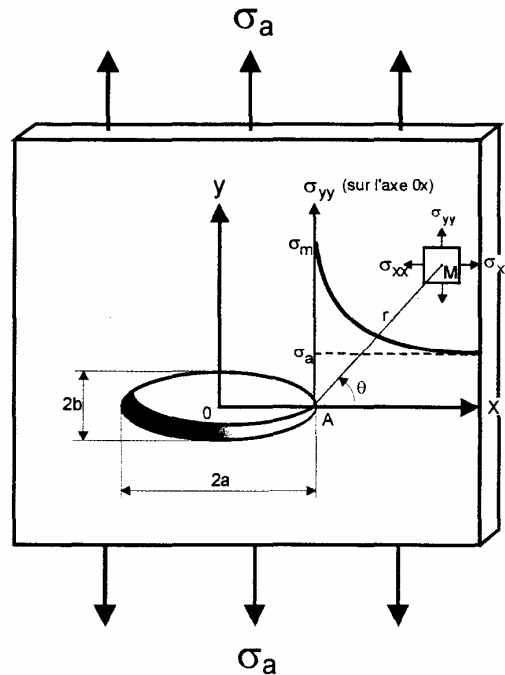


Figure II-6 : Micro-fissure dans une plaque mince : Etat de contrainte

Le long de l'axe Ox , la contrainte normale σ_{yy} est maximale en tête de fissure et vaut σ_m ; puis elle décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne du trou. On voit donc que la présence de la cavité engendre une concentration de contraintes au sommet A de la cavité. En ce point, la théorie de l'élasticité linéaire des matériaux isotropes et homogènes permet de calculer la valeur suivante :

$$\sigma_m = \sigma_a (1 + 2a/b) \quad (\text{II-12})$$

Soit en fonction du rayon de courbure $\rho = b^2/a$ la contrainte σ_m en tête de fissure vaut :

$$\sigma_m = \sigma_a \left[1 + 2(a/\rho)^{1/2} \right] \cong 2\sigma_a (a/\rho)^{1/2} \quad (\text{II-13})$$

L'approximation précédente est justifiée pour les microfissures effilées ($a \gg b$ où ρ petit).

Alors le facteur de concentration de contrainte σ_m/σ_a s'exprime en fonction du demi grand axe de la fissure « a » et du rayon de courbure ρ en tête de fissure :

$$\sigma_m/\sigma_a = 2\sqrt{a/\rho} \quad (\text{II-14})$$

Pour les polymères on observe des mécanismes d'absorption d'énergie : craquelures ou déformation plastique très localisée en fond de fissure, empêchant d'atteindre ces valeurs extrêmes de σ_m ; néanmoins, l'amplification de la contrainte en tête de fissure existe bien.

III-2 Champs de contrainte autour d'une fissure plane

La théorie de GRIFFITH est basée, comme on vient de le voir sur un critère énergétique. Il existe une autre méthode développée par IRWIN en 1956, permettant de caractériser la propagation rapide d'une fissure ; elle est basée sur l'analyse de la distribution des contraintes dans le voisinage d'un front de fissure dans un matériau linéaire élastique, sollicité dans le plan perpendiculaire à la fissure.

En reprenant l'exemple de la plaque mince fragile du paragraphe précédent on a montré que pour une cavité elliptique d'axes $2a$ et $2b$, il existe une amplification, en tête de fissure de la contrainte appliquée σ_a ; la contrainte σ_{yy} située sur un point de l'axe Ox , notamment au point A , atteint une valeur d'autant plus grande que le rayon de courbure ρ en A est élevé (ou que b est petit devant a). Si ce rayon de courbure ρ au sommet de la cavité tend vers zéro, autrement dit si la fissure est très effilée et devient plane ($b \rightarrow 0$), les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} en un point M choisi au voisinage de la fissure s'expriment en coordonnées polaires r et θ à l'aide de la mécanique élastique linéaire, aux petites déformations.

Le calcul aboutit pour une plaque mince et une fissure plane aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \frac{\sigma_a \sqrt{\pi a}}{2\pi r} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \\ \sigma_{yy} &= \frac{\sigma_a \sqrt{\pi a}}{2\pi r} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right)\end{aligned}\tag{II-15}$$

$$\sigma_{zz} = 0 \text{ (Contrainte plane sur la plaque mince)}$$

La répartition des contraintes σ_{xx} ou σ_{yy} au voisinage de la fissure et le long de l'axe Ox (ou $\theta=0$) est alors de la forme :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_a \sqrt{\pi a}}{\sqrt{2\pi r}} = \sigma_a \sqrt{\frac{a}{2r}}\tag{II-16}$$

Les expressions précédentes résultent d'une approximation valable que lorsque r n'est pas trop élevé. En effet, si r devient grand, d'autres termes interviennent et la contrainte σ_{yy} tend vers la contrainte appliquée σ_a .

III-3 Facteur critique d'intensité de contrainte

La combinaison «critique de la contrainte σ et de la demie longueur de fissure a » permettant la propagation rapide est donc une caractéristique du matériau. On l'appelle la ténacité ou le facteur d'intensité de contrainte critique K_c c'est un paramètre local, qui caractérise l'intensification des contraintes et des déformations dans la zone perturbée par la fissure ou le défaut. En mécanique linéaire élastique la relation entre G_c et K_c est :

$$K_c = \sqrt{EG_c} \quad (\text{II-17})$$

La fragilité d'un corps est d'autant plus grande que sa ténacité est faible. La grandeur K_c caractérise donc la résistance à la propagation d'une fissure; celle si est d'autant plus basse que la ténacité K_c est petite. Dans le cas d'une fissure stable où $\sigma_a = \sigma$ est la contrainte extérieure appliquée au matériau contenant une fissure de demie longueur a , on définit le facteur d'intensité de contrainte K comme suit :

$$K = \sigma_a \sqrt{\pi a} \quad (\text{II-18})$$

Dans beaucoup de problèmes pratiques, il faut tenir compte de la géométrie de la pièce, à l'aide d'un facteur correctif α dépendant de cette géométrie. Par exemple dans une plaque semi infinie avec une entaille a latérale, le coefficient α vaut 1,12. Bien que cela ne soit pas toujours le cas, on retiendra que très souvent :

$$K = \alpha \sigma_a \sqrt{\pi a} \quad (\text{II-19})$$

L'intérêt de ce facteur d'intensité de contrainte K réside dans le fait qu'il permet à partir des résultats obtenus en laboratoire à petite échelle sur des éprouvettes fissurées, de prédire le comportement de fissures localisées dans des structures industrielles en service.

L'identité, en conditions d'élasticité linéaire, est assurée par l'égalité des facteurs d'intensité de contrainte entre l'éprouvette et la structure fissurée.

Dans le cas des polymères où la viscoélasticité est marqué, le module E dépend beaucoup du temps, donc de la vitesse de sollicitation mécanique. Il faut que l'essai de rupture permettant la mesure de G_c soit fait à des vitesses appropriées correspondant à la rupture que l'on simule, et il faut aussi connaître le module E dans ces conditions.

IV- RUPTURE DES ELASTOMERES

IV-1 Introduction

Compte tenu de leur très forte capacité à se déformer élastiquement avant de se rompre, ces polymères forment une classe particulière pour l'étude de leur rupture.

L'étude de la fissuration des élastomères est alors un domaine en pleine expansion. En effet, les phénomènes mis en jeu font apparaître des difficultés de multiple nature: d'une part des problèmes numériques dus au comportement du matériau (grandes transformations, non linéarité du comportement, incompressibilité), et d'autre part liés à la fissuration (discontinuité du déplacement, singularité des champs de déformation et de contrainte en pointe de fissure, difficulté de maillage, loi de propagation, solutions analytiques très limitées).

Depuis les années 20 au moins, on s'est intéressé à la déchirabilité des élastomères. A cette époque, la structure microscopique de ces matériaux n'était pas encore universellement admise. En 1922, TUTTLE étudie des éprouvettes entaillées et caractérise la rupture par une déformation macroscopique. En 1927 AYRES considère la force de rupture. Il semble être l'un des premiers à penser que l'étude de la rupture des élastomères doit être faite en regardant à une échelle locale près de la zone de propagation fortement déformée.

En 1934 BUSSE [43] franchit un pas important en émettant des hypothèses simplificatrices : il suppose que le matériau est idéale de haute élasticité qui reste isotrope pendant la traction.

Cela implique par exemple que les propriétés à la rupture sont indépendantes de la vitesse d'essai, mais aussi que le matériau à un comportement homogène isotrope.

Ces hypothèses ont l'avantage de simplifier considérablement le cadre théorique et expérimental des études. Notons aussi que c'est dans ce même article que la rotation de fissure semble être citée pour la première fois.

Le phénomène de rotation de fissure ou de propagation en moustaches reste depuis un phénomène fascinant mais, malheureusement peu d'études sont trouvées et beaucoup de questions restent toujours posées.

RIVLIN et THOMAS (1953) remettent au goût du jour les travaux de GRIFFITH et définissent pour la première fois sur les polymères la notion de la force de déchirabilité.

En s'inspirant des travaux de GRIFFITH et à partir d'un raisonnement physique, RIVLIN et THOMAS [40] notent que dans le cas des matériaux complexes tels que les élastomères, la

variation d'énergie élastique en cours de propagation doit être représentative de l'énergie mise en jeu pour faire avancer la fissure. Leur travail prend toute sa dimension en proposant des géométries d'éprouvettes qui permettent de faire des estimations de la force de déchirabilité sans avoir recours à un travail approfondi sur la loi de comportement ou le calcul de structure. Les éprouvettes de validation de RIVLIN et THOMAS sont les deux géométries les plus couramment utilisées parmi les 5 que l'on peut répertorier actuellement [44].

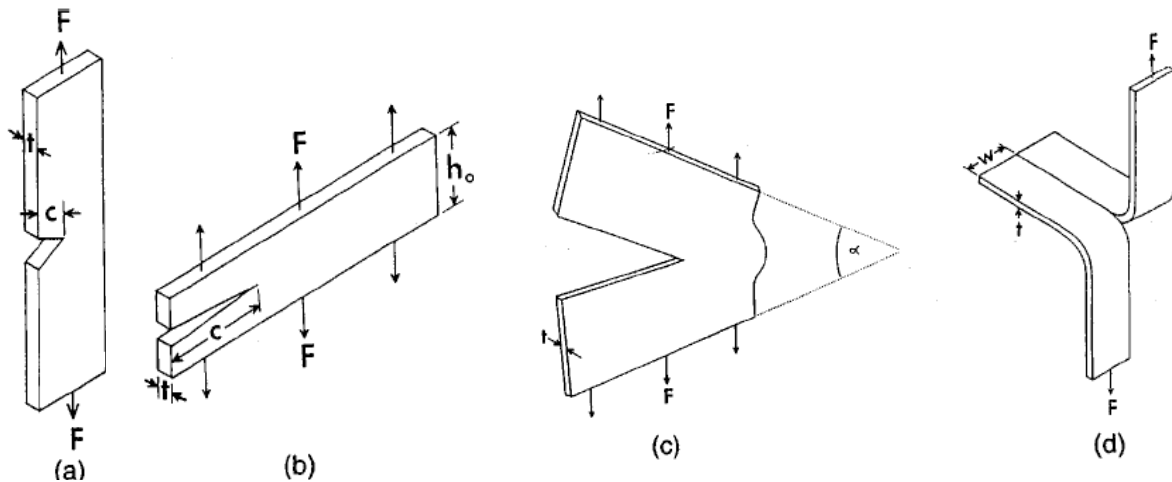


Figure II-7 : Géométries d'éprouvettes utilisées par RIVLIN et THOMAS

Le pas définitif vers les élastomères synthétiques chargés est franchi l'année suivante par GREENSMITH [45, 46] qui a appliqué le critère de RIVLIN et THOMAS aux matériaux chargés. L'auteur note que les charges contribuent à une modification de la raideur, de la contrainte de rupture ainsi qu'à l'introduction d'une anisotropie de déchirabilité.

ANDREWS [47, 48] a observé que la fissure se propage le long d'un chemin, différent de l'axe de symétrie de l'échantillon et que la contrainte maximale n'est pas située dans l'axe, mais à des points éloignés de part et d'autre du fond de l'entaille.

Il a montré qu'une distribution stationnaire de contrainte pourrait surgir en raison d'une hystérésis mécanique sévère que développe des caoutchoucs cristallisant sous contraintes.

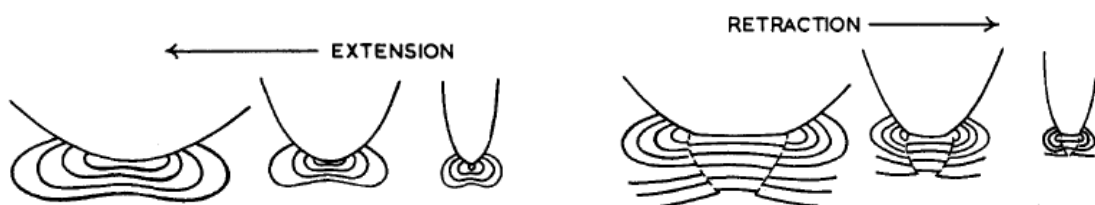


Figure II-8 : Hystérésis en fond de fissure d'un élastomère cristallisant sous contrainte (ANDREWS)

Parmi les travaux les plus anciens qui ont étudié le problème de rupture des élastomère ne cristallisant pas sous contrainte nous citons le travail de HALPIN [49] dans lequel la croissance d'une fissure est regardée comme un processus idéalement simple dans lequel les chaînes moléculaires en fond de fissure sont étirées d'une manière viscoélastique sous l'influence d'une grande concentration de contrainte jusqu'à la rupture. Comme conséquence, le phénomène de rupture est un processus instable qui se développe avec le temps et impliquant la rupture consécutive des chaînes moléculaires.

Dans le même cadre de travail précédent, TSUNODA et Al [50] ont mesuré les taux de propagation de fissure en fonction du taux de l'énergie de déformation dans des échantillons de SBR chargés avec du noir de carbone pour des essais de cisaillement. Les résultats obtenus ont montré que la surface de rupture passe d'un état lisse à un état rugueux avec une augmentation du taux de propagation de fissure, et l'apparition d'une déviation de la fissure. Ce phénomène devient de plus en plus accentuer avec la diminution de la température, l'augmentation de la masse molaire entre les nœuds de réticulation et l'augmentation du taux de noir de carbone.

Dans la thèse de BORRET [51] qui s'est intéressée au modes de propagation de fissure dans les élastomères SBR chargés de noir de carbone. L'auteur a parlé de deux grands modes de propagation rencontrés dans le cadre des essais monotones : un mode de propagation droite et un mode avec branchement. Il a montré que le SBR chargé de noir de carbone peut présenter des rotations de fissures selon la vitesse et la température d'essai.

Une recherche étendue pour déterminer comment l'énergie de rupture des caoutchoucs SBR et NR varie avec la température et le taux de déformation a été faite par LAKE et THOMAS [52, 53]. Ils ont indiqué que l'énergie de rupture des caoutchoucs ne cristallisants pas sous contrainte tels que le SBR, diminue avec l'augmentation de la température sur une gamme de -20 à 90°C et augmente avec l'augmentation du taux déformation, comme montré sur la figure II-9. Ils ont trouvé que l'énergie de rupture du NR cristallisant sous contrainte diminue légèrement avec l'augmentation de la température.

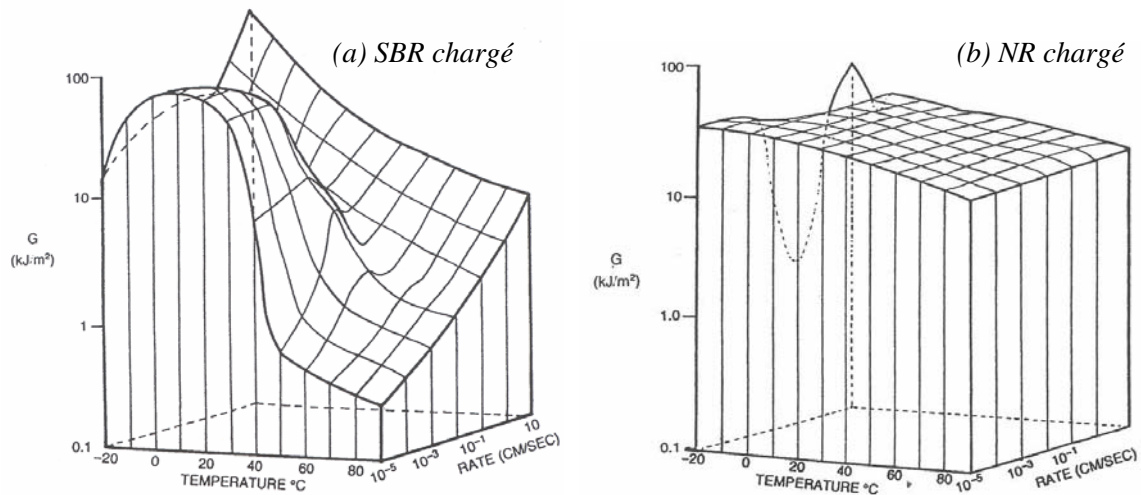


Figure II-9: effet de la température et du taux de déformation sur l'énergie de rupture des élastomères

La rotation de fissure où les propagations en moustaches ont été aussi observées dans les travaux de GDOUTOS et Al [54] où ils ont discutés les principes fondamentaux de l'application de la mécanique de rupture aux caoutchoucs. Les études du comportement à l'étirement du caoutchouc sur des échantillons pantalons ont montré l'existence des rotations de fissures même pour des échantillons pantalons avec les cales en aciers (fig. II-10).

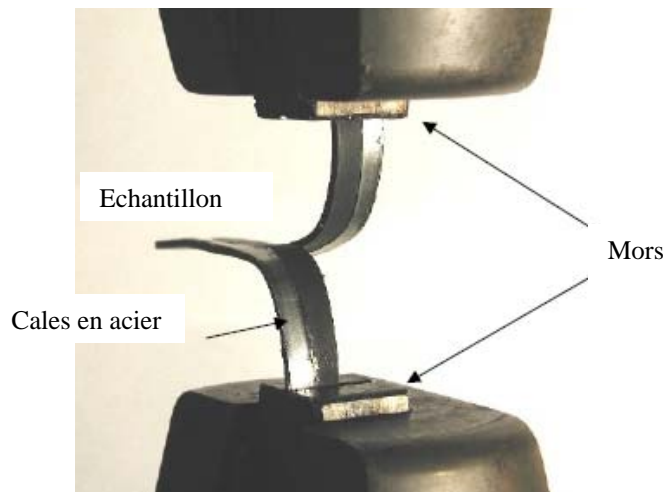


Figure II-10 : Essai de traction sur une éprouvette pantalon avec plaque métallique

Dans l'étude menée par REINCKE [55] sur le comportement à l'initiation et à la propagation de fissure sur des SBR avec divers contenu de noir de carbone et de soufre et concernant l'effet du noir de carbone, l'auteur a montré que le comportement à la propagation de fissure des SBR chargés est largement influencé par le taux de noir de carbone.

Ceci est attribué au développement d'un réseau de charges et aux interactions croissantes entre la charge et la matrice SBR aussi bien que les interactions charge-charge. Il a supposé qu'une transition dans la morphologie des charges se produit après avoir excédé un contenu critique croissant de noir de carbone (30-40 Phr) ce qui mène à la formation des faisceaux de charges. La propagation de fissure peut être gênée par l'alignement de ces faisceaux pendant l'étirement et la formation d'une barrière à la croissance de la fissure. En cas de dépasser la valeur critique des charges l'alignement des agrégats ne peut plus fonctionner d'une manière si efficace parce que le chevauchement des faisceaux empêche l'alignement. Ceci a comme conséquence une diminution de la résistance à la propagation de fissure. Cependant, les explications finales et explicites des phénomènes observés manquent toujours.

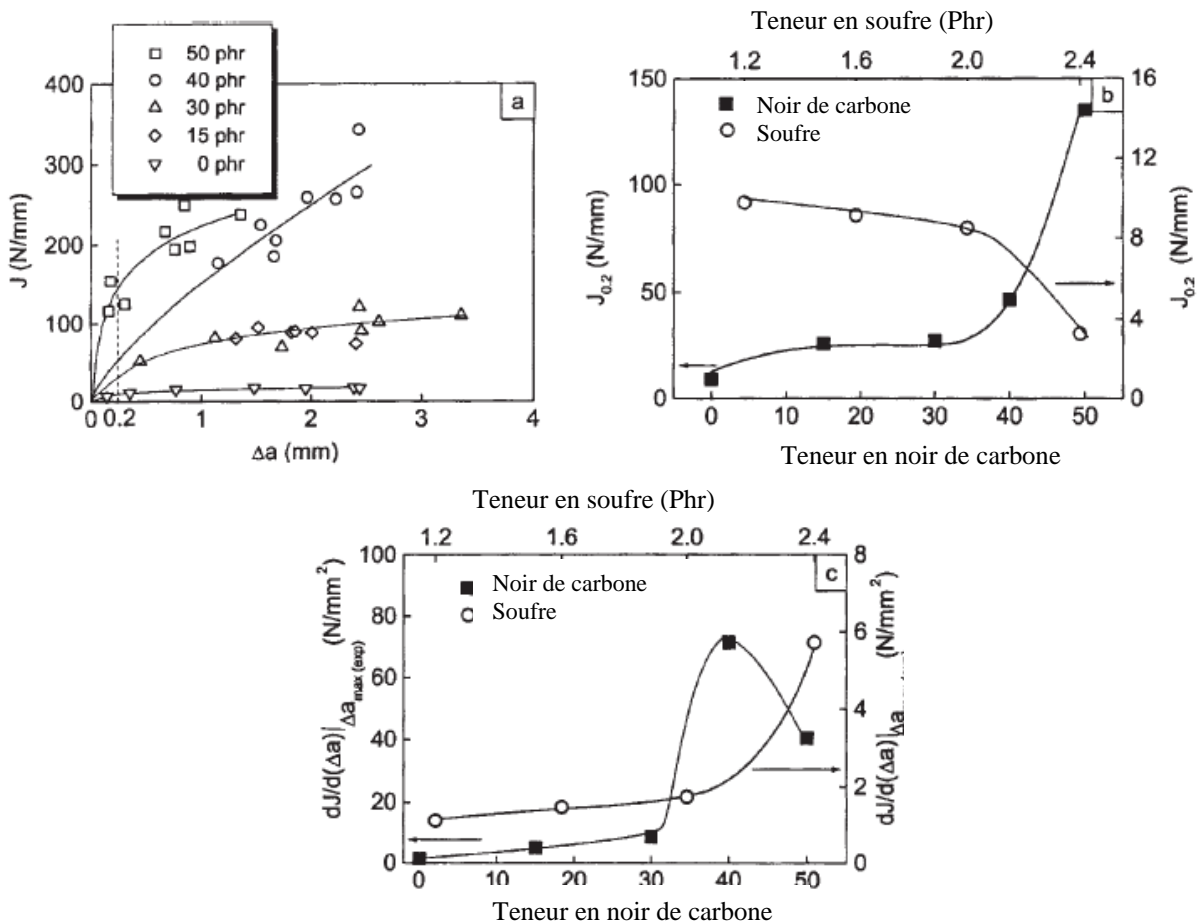


Figure II-11 : Effet du taux de noir de carbone et du taux de soufre sur la résistance à la propagation de fissure dans un SBR chargé [56]

GENT et al [57, 58] en utilisant l'analyse par éléments finis (FEA) ont prouvé que la fissuration longitudinale se produira quand l'énergie de rupture pour la fissuration longitudinale est environ 60% de celle nécessaire pour la croissance de la fissure.

Il apparaît que pour la gomme NR, l'anisotropie du bout de l'entaille n'est pas assez grande pour produire la fissuration longitudinale avant que la fissuration latérale ait lieu. Mais, avec 50 phr de noir de carbone, les fissures longitudinales se forment.

Dans le travail de PERSSON et Al [44], les auteurs ont montré que pour un caoutchouc qui cristallise sous contrainte comme le NR, la contrainte au fond de la fissure pendant la rupture est très grande et une région du caoutchouc cristallisé peut former un obstacle près du fond de l'entaille. Cependant un caoutchouc comme le SBR qui ne cristallise pas sous contrainte a donc une plus mauvaise résistance à la rupture par rapport au NR.

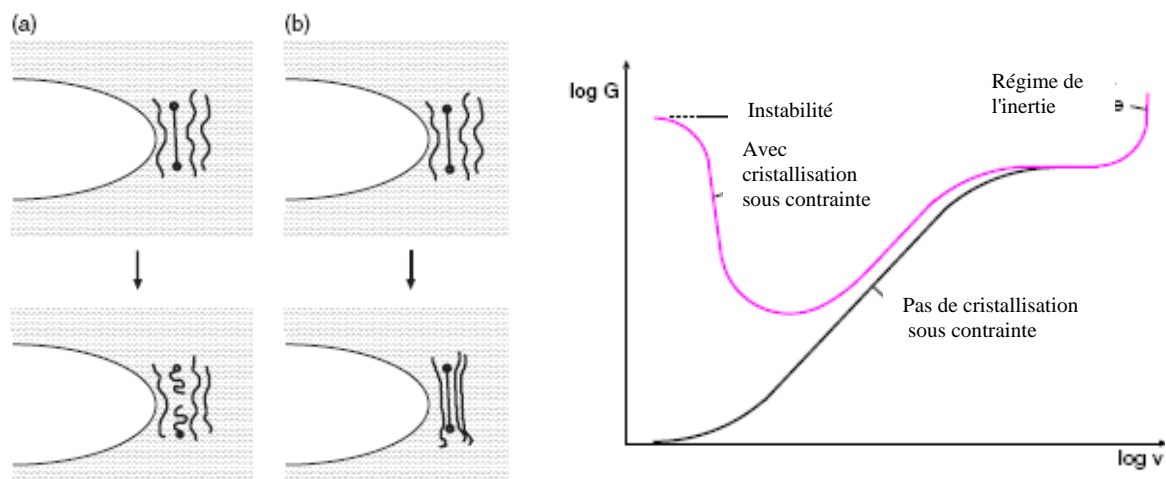


Figure II-12 : Energie de propagation de fissure en fonction de la vitesse de propagation pour un élastomère ne cristallisant pas sous contrainte (a) et un autre qui cristallise sous contrainte (b)

L'étude de la direction de propagation de fissure dans ce type de matériaux a fait aussi l'objet des travaux menés par NAÏT ABDELAZIZ et Al [59 - 62] où Ils ont montré que le facteur de densité d'énergie de déformation indique clairement la direction de propagation de fissure. Ils ont effectué des essais sur des éprouvettes en SBR chargés avec le noir de carbone contenant initialement en leurs centres des fissures inclinées. La méthode des éléments finis a été utilisée pour analyser l'évolution de la densité d'énergie de déformation au voisinage de la pointe de fissure. Cette analyse a permis de déterminer l'intégrale J et le facteur de densité d'énergie de déformation S qui est évalué autour du fond de la fissure. Ce facteur semble être

aussi un bon indicateur de la direction de propagation de la fissure dans le cas de l'élastomère étudié.

Les modes de propagation de fissures dans le NR et le SBR ont fait aussi l'objet de la thèse de BOONKERD [63] dans laquelle il a étudié l'effet de la vulcanisation par le soufre sur la résistance à la traction de la gomme NR et du NR chargé avec du noir de carbone avec et sans entaille. Les résultats présentés ont montrés une augmentation dans la résistance à la traction avec l'augmentation de la densité des nœuds de réticulations pour le NR et aussi pour le NR chargé et que le noir de carbone donne plus de résistance au matériau.

Ce phénomène est expliqué par l'aptitude du matériau à se cristalliser. Le matériau le plus résistant est celui qui cristallise plus. Les spécimens de gomme NR ont montrés une propagation latérale simple. Quelques spécimens avec une longueur d'entaille au-dessus de la longueur critique ont montrés une légère déviation de la fissure dans la direction latérale. D'autre part, tous les échantillons remplis de noir de carbone ont montrés des propagations longitudinales avant la rupture catastrophique.

IV-2 Rupture des élastomères par scission des chaînes

On a vu précédemment que la structure d'un élastomère est formée de macromolécules linéaires connectées entre elles par des pontages constituées de nœuds de réticulation (pontage chimique) est aussi d'enchevêtrements (pontage physique) ; ces derniers sont temporaires et moins solides que les premiers. Les morceaux de molécules entre deux pontages (physiques ou chimiques) sont mobiles et appelés chaînons. L'extrême élasticité d'un élastomère dépend du nombre de chaînons actifs par unité de volume de polymère. En conséquence, la perte d'élasticité d'un élastomère et son affaiblissement sont dus essentiellement à la diminution du nombre de chaînons actifs, consécutive à la rupture des chaînes ou à leurs désenchevêtrements. Cet aspect physique de la rupture concernant les réseaux élastomères isolés est complètement modifié lorsque l'on additionne des charges renforçantes comme les noirs de carbone ou toute autre charges renforçante appropriée à l'utilisation industrielle envisagée. Pour tous ces matériaux, il faut évoquer la nature viscoélastique du comportement qui comme pour la rigidité modifie fortement les propriétés limites suivant les conditions expérimentales de vitesse, de température et de pression. On se propose donc de présenter d'abord les mécanismes moléculaires à l'origine de la rupture dans les élastomères non chargés en prenant comme hypothèse un comportement élastique de type néo-Hookien puis on introduira progressivement les difficultés en montrant les modifications qu'apportent la

présence des charges et enfin en décrivant l'influence de la nature viscoélastique du comportement sur les propriétés limites. Le modèle de rupture par scission des chaînes est attribué à FLORY [64, 65, 66] et BUECHE [67]. On suppose un réseau constitué de mailles régulières contenant des chaînes dont l'orientation ne peut prendre que trois directions perpendiculaires comme le montre schématiquement la figure II-13.

Cette structure élémentaire est soumise à une contrainte appliquée dans une direction parallèle à l'une des directions principales de la maille. Cette contrainte agit sur une série continue de segments élémentaires de même orientation liée entre eux qui traverse l'échantillon sur toute la longueur.

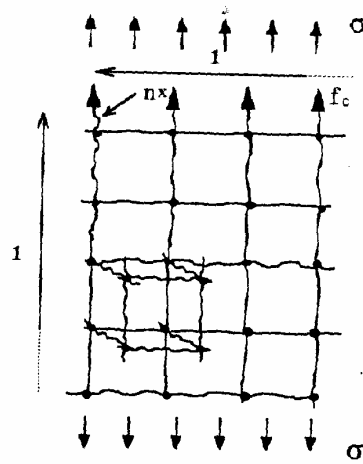


Figure II-13: Echantillon cubique d'arête unitaire composée de n chaînes

Si l'on suppose que cet échantillon est un cube dont la longueur d'arête est unitaire composée de n chaînes, il y aura n^2 chaînes qui supporteront la contrainte et le cube contiendra $(3n^2).n$ chaînes, cette quantité est encore égale au taux de réticulation, $\nu = (3n^2).n$. En supposant encore que la surface, S , supporte une contrainte uniforme σ , et que les segments se rompent simultanément, on obtient une expression de la force critique d'un segment, f_c en fonction de leur nombre :

$$\sigma.S = n^2 . f_c \quad (\text{II-20})$$

Soit, en fonction du taux de réticulation, en remplaçant n par sa valeur :

$$\sigma.S = f_c \left(\frac{\nu}{3} \right)^{2/3} \quad (\text{II-21})$$

Cette expression a été vérifiée expérimentalement avec succès par FLORY pour un caoutchouc Butyl. FLORY et BUECHE ont montré que la résistance à la rupture σ_r est

fonction du nombre de chaînons actifs qui traversent un plan perpendiculaire à la force appliquée. Si M est la masse molaire des chaînes avant la vulcanisation, M_c la masse molaire d'un chaînon entre deux nœuds de réticulation, ρ la masse volumique et f_r la force nécessaire pour rompre, la contrainte à la rupture σ_r s'exprime par la formule suivante :

$$\sigma_r = \left(\frac{\rho N}{3M_c} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) f_r \quad (\text{II-22})$$

Avec N nombre d'Avogadro.

La variation typique d'une telle contrainte σ_r avec la masse molaire des chaînes M avant la vulcanisation d'un caoutchouc butyle est donnée par la figure II-14. Cette contrainte est nulle lorsque les molécules sont trop courtes et elle tend vers une limite de 30 MPa pour les masses élevées.

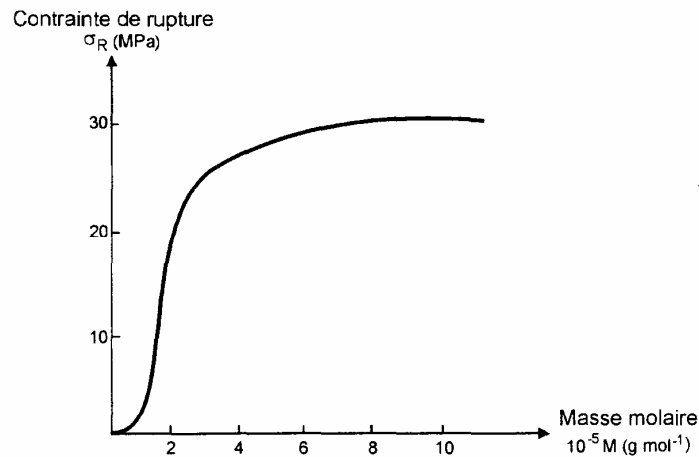


Figure II-14: Résistance à la rupture d'un caoutchouc butyle vulcanisé

V- RUPTURE DES ELASTOMERES CHARGES

Les modèles de rupture théoriques des élastomères permettent de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la rupture de ces matériaux et donc d'agir sur les paramètres contrôlant le phénomène. Cependant les élastomères sont peu utilisés dans leur état original car on leur additionne, la plupart du temps, des charges renforçantes. Même si les modèles proposés restent valables pour décrire le comportement de l'élastomère isolé, ils sont tout à fait insuffisants pour décrire le comportement à la rupture du composite pour lequel d'autres mécanismes apparaissent. On trouve donc des approches différentes pour aborder la rupture de ces matériaux.

La présence des charges, souvent en quantité importante (>30%), dans les élastomères modifie considérablement le comportement mécanique de ces matériaux, tant pour ce qui concerne leurs propriétés de rigidité que de rupture. Quantitativement, cet effet peut être très important puisqu'il n'est pas rare d'observer une augmentation importante de la rigidité originelle et autant pour la contrainte ultime. L'origine de cette augmentation provient d'évidence de phénomènes localisés à l'interface entre la matrice et les charges qui présentent toute la complexité associée aux problèmes d'adhésion. Ainsi on observe que l'amplitude du renforcement dépend de la nature chimique et de la concentration respectives des charges et de la matrice mais également en ce qui concerne les charges de leur granulométrie (diamètre médian et répartition) et de leur état de surface. Cette liste des paramètres n'est pas exhaustive puisque, par exemple, on additionne souvent à ces mélanges des agents favorisant les propriétés d'adhésion. Du fait de cette complexité il n'y a pas un modèle moléculaire capable de prévoir l'influence de l'ensemble des paramètres contrôlant le phénomène de renforcement. On présentera donc des modèles plus phénoménologiques qu'analytiques qui présentent la grande vertu d'une utilisation industrielle commode puisqu'ils permettent effectivement de rendre compte des observations expérimentales.

V-1 Modèles de rupture micromécanique

L'observation expérimentale de la rupture de ces matériaux permet d'identifier principalement deux mécanismes à partir desquels s'amorce la rupture finale. D'une part la défaillance de l'adhésion même entre la charge et la matrice et d'autre part, du fait de la forte triaxialité du champ de contrainte local entre plusieurs charges, un phénomène de cavitation spontanée de la matrice s'amorçant à partir de micro défauts (micro vides, irrégularité de structure, inclusions, microfissures,...) inévitablement présents dans les solides réels.

Pour le premier de ces phénomènes, la modélisation consiste à évaluer la contrainte d'amorçage du décollement par les principes de la mécanique de la rupture en supposant un prédécolement existant caractérisé par l'angle θ_0 dans un champ de contrainte uniforme constant σ comme le montre la figure II-15.

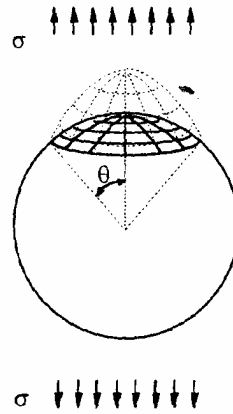


Figure II-15: Décollement à la surface d'une particule sphérique

GENT a montré en écrivant l'équilibre entre l'énergie potentielle de déformation et l'énergie dissipée dans la propagation du décollement que la contrainte d'amorçage est :

$$\sigma_a^2 = \left\{ \frac{8\pi G_a E}{3kr \sin(2\theta)} \right\} \quad (\text{II-23})$$

Où G_a est l'énergie superficielle d'adhésion, E le module d'Young, r le rayon de la charge supposée sphérique et k un facteur de proportionnalité entre la surface décollée et le volume libre de contraintes du fait du décollement.

La propagation est instable puisque d'après cette expression la contrainte d'amorçage est décroissante avec l'angle jusqu'à un minimum à 45° puis croissante de nouveau.

Ainsi, lorsque l'amorçage se produit sous une contrainte constante appliquée, la propagation d'un défaut initial d'angle θ_0 faible est entretenue sous cette contrainte jusqu'à $\theta = 90^\circ - \theta_0$, c'est-à-dire jusqu'au démouillage quasi complet de la charge.

Pour un nombre m de charges par unité de volume, lié à la fraction volumique c , par $m = 3c/4\pi r^3$, l'énergie élastique dissipée dans l'ensemble des décollements, rapportée à sa valeur, U_0 , à l'amorçage sera :

$$\frac{\Delta U}{U_0} = \frac{3c}{\pi} \quad (\text{II-24})$$

Rapport qui mesure l'hystéris mécanique due aux dissipations du fait des décollements.

Ce rapport est une grandeur commode pour bâtir une vérification expérimentale du modèle qui donne des résultats satisfaisants dès lors que les interactions entre charges voisines restent faibles. Ceci est vrai pour de faibles concentrations de charges et lorsque l'énergie d'adhésion est suffisamment faible pour que la contrainte d'amorçage rapportée au module n'excède pas une valeur critique telle que le phénomène de cavitation spontanée devienne prépondérant.

On montre en effet que le mécanisme de cavitation apparaît lorsque en un point, généralement localisé entre deux charges où règne une forte triaxialité du champ, la pression atteint une valeur critique $p = 5/6E$, soit, en tenant compte de la forte triaxialité, une contrainte critique σ_c telle que :

$$\sigma_c = \frac{5}{12} E \quad (\text{II-25})$$

Cette expression est valable lorsque la dimension des défauts à l'origine de la cavitation est suffisamment importante.

V-2 Bilan énergétique : cas des élastomères

On a déjà évoqué le fait que la rupture des élastomères ne peut s'expliquer uniquement à partir de celle des liaisons moléculaires. Les modèles qui ont été décrits, s'ils permettent de prévoir la sensibilité à certains paramètres physiques caractérisant cette structure (masse moléculaire) ne permettent pas de prévoir la valeur de la contrainte ultime. Il faut voir dans la surestimation de cette valeur toute l'influence des défauts intrinsèques des matériaux réels qui, à la différence des réseaux parfaits servant à la modélisation, sont le siège de concentrations de contraintes à partir desquelles la rupture s'amorce de façon prématurée.

On a vu précédemment que la propagation stable (ou quasi statique) d'une fissure se décrit à partir du premier principe de la thermodynamique qui indique que pour un solide fissuré, l'énergie consommée dans la propagation est le résultat de la conversion du travail des forces extérieures $W_{\bar{F}_{ext}}$ et de l'énergie élastique stockée U dans le système en énergie surfacique libre γ .

$$\frac{\partial(W_{\bar{F}_{ext}} - U)}{\partial a} \geq \gamma \frac{\partial A}{\partial a} \quad (\text{II-26})$$

Relation dans laquelle ∂A est la variation de la surface associée à la croissance de longueur de fissure ∂a . L'hypothèse de réversibilité indique que U est une énergie potentielle. Dans le cas d'une plaque d'épaisseur B , nous avons $\partial A = 2B\partial a$. La relation précédente s'écrit :

$$\frac{\partial(W_{\bar{F}_{ext}} - U)}{B\partial a} \geq 2\gamma \quad (\text{II-27})$$

Avec $2\gamma = G_c$

C'est la formulation proposée par GRIFFITH. Le premier terme est conventionnellement appelé taux de restitution d'énergie et noté G .

Dans la pratique, des mesures effectuées que ce soit sur des matériaux métalliques ou encore des polymères ou des caoutchoucs, indiquent que l'énergie de rupture obtenue est beaucoup plus élevée que le terme G_c . Dans le cas des polymères ou des élastomères, on attribue cette divergence au fait, que pour ces structures macromoléculaires, les liaisons covalentes sont de plus forte intensité que les liaisons de Van der Waals. De plus les enchevêtrements des chaînes jouent le rôle de liaisons supplémentaires.

En général lorsque le comportement global est élastique réversible, on fait l'hypothèse que cette dissipation d'énergie se limite aux abords immédiats de la pointe de fissure et qu'elle se produit indépendamment de la géométrie de l'échantillon et des conditions de chargement appliquées aux limites. On remplace alors le terme 2γ par G_c , l'énergie nécessaire pour accroître la fissure d'une unité de longueur englobant de ce fait et l'énergie nette nécessaire à la rupture des liaisons et celle dissipée par les différents processus cités.

Le critère d'amorçage s'écrit alors :

$$G = \frac{\partial(W_{\bar{F}_{ext}} - U)}{B\partial a} \geq G_c \quad (\text{II-28})$$

Dans la pratique, il est commode de s'affranchir du travail des forces extérieures en faisant la différenciation à déplacement u constant. La relation précédente devient :

$$G = \left. -\frac{\partial U}{B\partial a} \right|_u \geq G_c \quad (\text{II-29})$$

Dans la pratique, des mesures effectuées sur des polymères ou encore des caoutchoucs montrent que l'énergie de rupture obtenue est beaucoup plus importante que 2γ .

Ceci s'explique en partie par le fait que γ est l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons de type van der Waals alors que, dans le cas particulier de ces matériaux, des liaisons covalentes de plus forte intensité sont présentes. L'énergie requise pour la rupture de telles liaisons est appelée communément énergie de rupture intrinsèque et notée G_0 .

Dans le cas d'un élastomère réticulé, LAKE et THOMAS [52, 53] expliquent que l'énergie de rupture intrinsèque est plus importante que l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons fortes car, la rupture d'une telle liaison s'accompagne d'importantes déformations dans les autres chaînes du réseau, déformations transmises par les ponts de réticulation.

Ils suggèrent d'en tenir compte dans l'évaluation de G_0 en proposant de l'écrire sous la forme :

$$G_0 = \frac{1}{2} LN_b n_b U_b \quad (\text{II-30})$$

Avec L la distance moyenne entre les ponts de réticulation, n_b nombre moyen de liaisons fortes dans une chaîne (entre deux ponts de réticulation), N_b nombre de chaînes par unité de volume et U_b l'énergie de rupture d'une liaison.

L'intérêt d'une telle formulation est finalement de prédire l'influence du taux de réticulation sur l'énergie intrinsèque de rupture.

V-3 Evaluation du paramètre énergétique l'intégrale-J

Les élastomères présentent généralement un comportement élastique non linéaire qui s'accompagne d'allongement très important (plusieurs centaines de %). La rupture de tels matériaux ne peut donc s'étudier à partir de la mécanique linéaire élastique de la rupture développée dans le cadre de l'élasticité classique. Elle s'appréhende plutôt à partir de l'approche énergétique décrite précédemment.

Comme on l'a déjà signalé, l'extension de la mécanique de la rupture au cas des caoutchoucs réticulés a fait l'objet des travaux de RIVLIN et THOMAS qui, à partir des travaux de GRIFFITH, développent des solutions permettant la quantification du paramètre énergétique G pour différentes géométries d'échantillons. Cette démarche peut être utilisée dans le cas des éprouvettes SENT (single Edge notch in Tension) qui est une plaque rectangulaire de longueur l , de largeur w et d'épaisseur B , dans laquelle est insérée une fissure latérale de longueur a . L'éprouvette est sollicitée en traction à ces extrémités, perpendiculairement au plan de la fissure. A la même éprouvette sans fissure soumise à la même élongation est associée une densité d'énergie de déformation W_0 uniforme. L'introduction d'une petite fissure s'accompagne d'un déchargement suppose local, se limitant à une zone proche de la fissure, assimilé à un triangle de volume $B.a^2.k$. La variation d'énergie élastique induite par la présence de la fissure s'écrit alors :

$$-U = ka^2 BW_0 \quad (\text{II-31})$$

Puisque la valeur totale ne varie pas, il s'ensuit que :

$$-\frac{\partial U}{\partial a} = 2kaBW_0 \quad (\text{II-32})$$

L'amorçage de la fissure se produit pour une valeur critique de la densité d'énergie de déformation et le critère de rupture s'exprime de la façon suivante :

$$G_c = T = 2kaBW_{0c} \quad (\text{II-33})$$

Le terme T représente l'énergie de déchirement introduit par RIVLIN et THOMAS sous la forme :

$$T = - \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_c = \text{constant} \quad (\text{II-34})$$

Le facteur de proportionnalité k est en réalité fonction du taux d'élongation λ défini comme le rapport de la longueur actuelle sur la longueur initiale (fig. II-16). Il a été déterminé expérimentalement par GREENSMITH [45, 46] selon une méthode originale pour un caoutchouc à différents taux de réticulation et calculé théoriquement par LAKE [53]. Ce dernier propose une formulation approchée de la forme :

$$k(\lambda) = \pi \lambda^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II-35})$$

Enfin LINDLEY [68], à partir d'un calcul par éléments finis, déduit une expression pour ce facteur en très bon accord avec les résultats de GREENSMITH. En première approximation il obtient :

$$k(\lambda) = \frac{2.95 - 0.08(\lambda - 1)}{\lambda^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II-36})$$

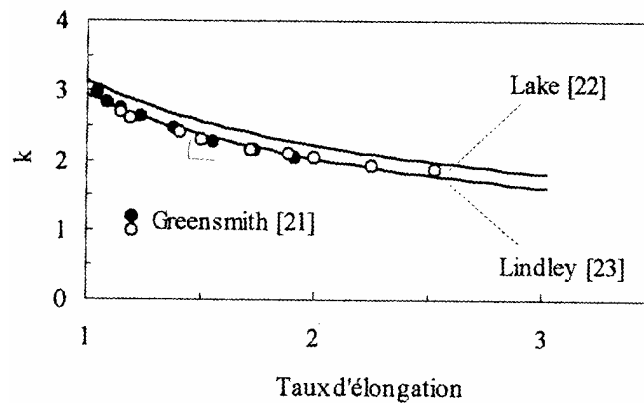


Figure II-16 : Fonction $k(\lambda)$

Plus tard, RICE [69] a proposé son populaire J-intégrale, équivalent au paramètre G mais il peut être employé même dans le cas de l'élasticité non linéaire réversible. Cette intégrale, définie comme:

$$J = G = 2k(\lambda) a B W_{0c} \quad (\text{II-37})$$

Suivant une démarche plus théorique, ANDREWS [47, 48] développe une théorie généralisée de la mécanique de la rupture, et aboutit, dans le cas d'une plaque infinie, à une formulation de l'intégrale J , analogue à celle de RIVLIN et THOMAS :

$$J = - \left(\frac{\partial U}{B \partial a} \right) \Big|_u = - \left(\frac{\partial U^*}{B \partial a} \right) \Big|_P = 2k(W_0)W_0 a \quad (\text{II-38})$$

Où U et U^* sont respectivement l'énergie élastique stockée dans la feuille et l'énergie de déformation complémentaire. Le suffixe u et P indiquent que la dérivation est prise à charge constante et à déplacement constant (fig. II-17).

Le facteur $k(W_0)$ est équivalent au facteur k défini précédemment. Cependant, dans le cas pratique d'échantillons de laboratoire, les dimensions sont finies et l'expression précédente n'est plus utilisable.

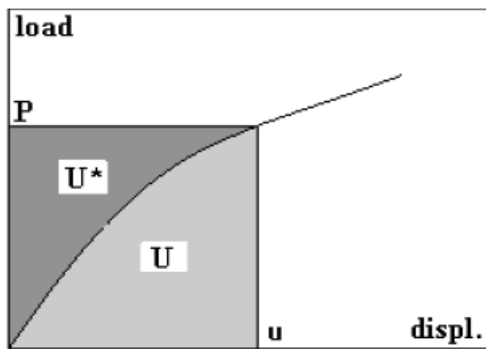


Figure II-17 : Définition de l'énergie dissipée U et de l'énergie de déformation complémentaire U^*

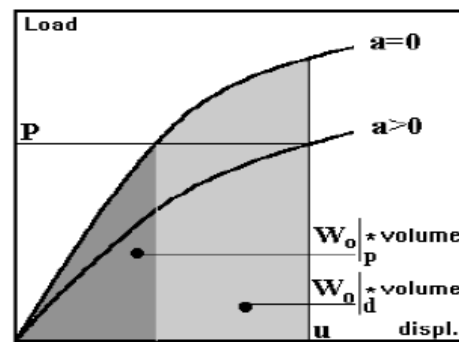


Figure II-18 : Définition de la densité d'énergie de déformation W_0

Cette expression doit être corrigée en présentant un facteur $F(a/w)$ pour prendre en considération les effets géométriques :

$$J = 2.k(W_0).W_0.a.F\left(\frac{a}{w}\right) \quad (\text{II-39})$$

Où $F(a/w)$ est une fonction de calibration qui dépend de la géométrie de l'éprouvette.

V-4 Détermination expérimentale de la ténacité G_c

Il s'agit, à partir des techniques expérimentales simples, d'accéder, dans un but de classification des matériaux, à la ténacité G_c , propriété mécanique caractéristique de la rupture au même titre que la contrainte ou la déformation.

RIVLIN et THOMAS ont développé les formulations du paramètre G pour trois géométries particulières d'échantillons, simples à mettre en œuvre. Il s'agit de la plaque à fissure latérale (SENT), l'éprouvette de cisaillement pur et l'éprouvette pantalon.

Le paramètre G ainsi que la ténacité G_c pour un échantillon SENT sont donnés respectivement par :

$$G = k(\lambda).W_0.a \quad (\text{II-40})$$

$$G_c = k(\lambda_c).W_{0c}.a \quad (\text{II-41})$$

Dans le cas du caoutchouc naturel, la prédominance du phénomène de cristallisation sous tension qui apparaît dans les zones fortement sollicitées (ce qui est le cas en pointe de fissure) conduit à des pertes d'énergie plus importantes que dans le cas précédent, ce qui explique l'augmentation des niveaux de ténacité obtenus.

VII- CONCLUSION

Les principales hypothèses de la mécanique de la rupture discutées dans ce chapitre ont été développées par des mécaniciens pour comprendre les mécanismes de rupture dans les métaux. Par extension, ces théories sont appliquées aux polymères. Autant pour les métaux que pour les polymères, les micromécanismes de déformation localisés en tête de fissure sont souvent complexes, et difficiles à établir avec précision. Le développement de la science des matériaux contribue non seulement à une meilleure connaissance de ces mécanismes, mais permet le développement de nouveaux matériaux en anticipant sur les propriétés de rupture pour les améliorer par la promotion de mécanismes de déformation localisés adéquats.

Les élastomères sont aujourd'hui utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Les exigences sur leurs performances ne cessent d'augmenter. Les performances sont limitées, entre autres facteurs, par l'apparition de la fissure. Par conséquent, il est nécessaire de développer des procédures qui permettent une détermination exacte d'un critère de rupture (ténacité) de ces matériaux.

CHAPITRE III

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DES MATERIAUX

La formulation est l'art de choisir et d'associer les constituants d'un mélange pour lui conférer des propriétés spécifiques traduites du cahier des charges du matériau.

Les critères de sélection des caoutchoucs sont les suivantes :

- la température de transition vitreuse;
- la hauteur du plateau dynamique;
- la cohésion à cru et à cuit;
- la capacité à cristalliser sous contraintes;
- la résistance aux agressions chimiques;
- la stabilité thermique;
- la facilité de mise en œuvre;
- l'imperméabilité à l'air et à l'eau;
- le prix de revient.

Ces propriétés sont obtenues par le choix des microstructures et macrostructures des caoutchoucs. C'est là que la notion de caoutchouc sur mesure prend toute son importance.

Les progrès réalisés dans la synthèse de nouveaux caoutchoucs ont eu un rôle primordial dans l'amélioration des performances des mélanges à base de caoutchoucs.

La formulation a pour buts de vulcaniser, protéger et renforcer les caoutchoucs.

Par exemple la rigidité peut être multiplié par un facteur 3, la force de résistance à la rupture par un facteur 20 [75].

I-1 Les caoutchoucs SBR

I-1-1 Matrice

Le SBR (*Styrène-Butadiène Rubber*) est, de loin, l'élastomère de synthèse dont la production est la plus forte (plus de la moitié de la production totale). Pour l'application pneumatique, on fabrique le SBR par polymérisation radicalaire en solution par voie anionique [1, 71].

Le SBR est un copolymère statistique de styrène et de butadiène. Le butadiène peut polymériser sous deux formes : polybutadiène 1-4 (linéaire) et polybutadiène 1-2

(groupement vinyle pendant (fig. III-1)). La matrice choisie, pour cette étude, est non étendue aux huiles, et composée de 25% en masse de styrène et de 55% de polybutadiène 1-2.

Cette composition conduit à une température de transition α d'environ -14°C .

Elle est commercialisée sous le nom de SBR 5525-0 par BAYER. L'ensemble des mélanges est réalisé avec une gomme provenant de la même balle afin de s'affranchir des variations de composition.

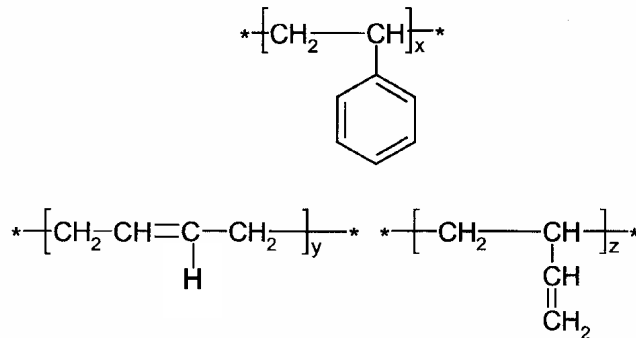


Figure III-1 : Structure chimique des unités polystyrène et polybutadiène [1]

Comme nous l'avons défini dans le chapitre I, la matrice SBR est constituée de longues chaînes linéaires ayant à température ambiante, une grande flexibilité intrinsèque et ne possédant pas de groupements donnant lieu à des forces intermoléculaires importantes.

Sous l'effet d'une contrainte, de telles molécules enchevêtrées glissent les unes sur les autres conduisant à la déformation de l'ensemble. Il est donc nécessaire de les unir entre elles par un certain nombre de points d'attache, que l'on appelle de nœuds de réticulation (ou ponts), de manière à former un réseau tridimensionnel résistant et permanent. Ce réseau est obtenu par la vulcanisation [1, 71].

I-1-2 Vulcanisation de la matrice SBR

La nature du réseau de chaînes formé par la réticulation conditionne les propriétés du matériau. La réticulation nécessite un apport d'énergie, l'existence ou la création de sites chimiques réactifs sur les chaînes, un agent de réticulation. La vulcanisation est la réticulation par le soufre. Elle est utilisable avec les caoutchoucs insaturés [75].

La réticulation de la matrice SBR a lieu au cours de la réaction de vulcanisation réalisée à température élevée (150°C ou plus) en présence de soufre moléculaire S_8 .

Lorsque le soufre est utilisé seul, la vulcanisation conduit principalement à des ponts de 40 à 50 atomes de soufre et de très nombreuses modifications de chaînes (sulfures cycliques). Dans ce cas la durée de vulcanisation est très longue (environ 6h à 140°C) [1].

L'opération de vulcanisation nécessite par ailleurs l'emploi d'agents activateurs. Ces agents ont été découverts complètement par hasard en voulant incorporer des oxydes métalliques tels que: CaO, MgO, PbO, ZnO dans le but de colorer le caoutchouc naturel [4]. Le réseau formé en présence d'accélérateurs et d'activateurs conduit à des ponts plus courts et peu de modifications de chaînes. L'activateur couramment utilisé est l'oxyde de zinc (ZnO). Du fait de sa mauvaise solubilisation dans les élastomères et nécessite l'utilisation conjointe d'un acide gras tel que l'acide stéarique.

Le soufre doit être accompagné d'agents accélérateurs de vulcanisation tels que les dithiocarbamates, les thiurames, les thiazoles, les accélérateurs basiques comme les amines ou les guanidines ou encore les thiourées [4]. L'accélérateur utilisé dans nos matériaux SBR est le CBS. Sa formule chimique est $C_{13}H_{16}N_2S_2$. Son nom chimique est le N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide appartient à la famille des accélérateurs à action différée.

Le CBS doit être employé en présence d'acide stéarique AS. Cet agent permet de solubiliser le zinc issu de l'oxyde de zinc. Le stéarate de zinc produit peut ensuite former un complexe réactif avec le soufre et les amines du CBS.

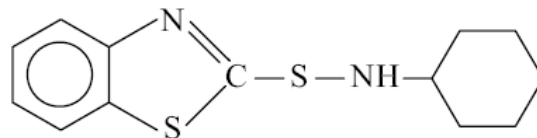


Figure III-2 : Formule chimique du CBS [76]

L'emploi de l'agent CBS requiert une attention particulière car le CBS n'agit pas seulement sur la vitesse de vulcanisation mais, il agit également sur la densité de réticulation de la gomme. La quantité de cet agent doit être maîtrisée.

La vulcanisation au soufre accéléré se déroule en plusieurs étapes comme l'indique le schéma suivant :

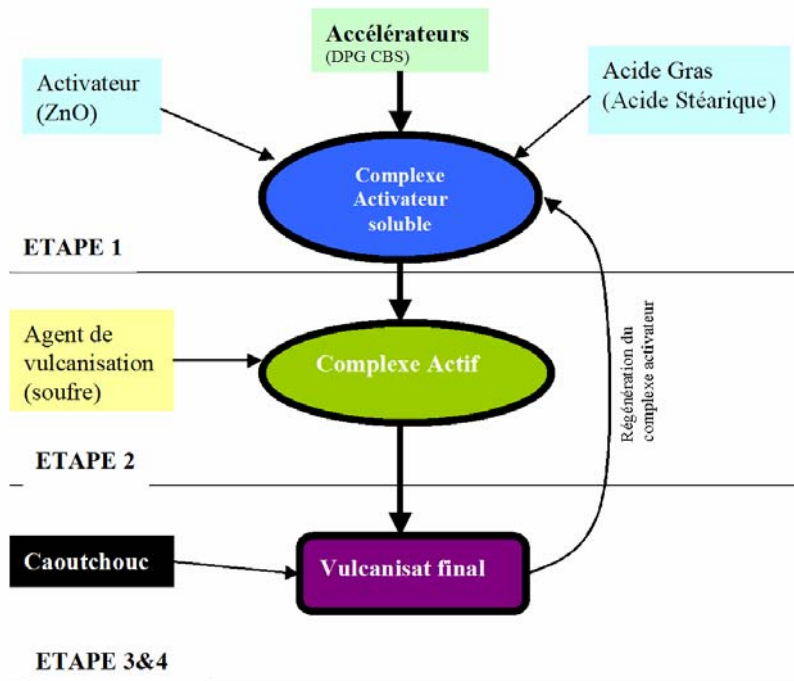


Figure III-3 : Mécanisme de vulcanisation [1]

Etape 1- Formation de sel de zinc et du complexe soluble:

Au cours de l'étape 1, l'acide stéarique solubilise le ZnO. Ils s'associent pour former un complexe activateur considéré comme un surfactant permettant la solubilisation des accélérateurs. Ce processus conduit à la formation du catalyseur.

Etape 2- Formation de l'agent actif de sulfuration:

Cette étape consiste en la formation du complexe actif de sulfuration par réaction du complexe activateur soluble avec le soufre.

Etape 3- Formation d'un composé intermédiaire lié au caoutchouc:

Au cours de cette étape, l'agent actif se lie à la chaîne polymère.

Etape 4- Formation de ponts polysulfures:

L'agent actif de sulfuration réagit avec un groupement de la matrice. On observe également la réaction d'un groupement du polymère avec une autre chaîne de polymère. La formation des sulfures entraîne la régénération du complexe soluble. Les ponts polysulfures sont thermiquement instables. Sous l'effet de la température ils sont décomposés en ponts de réticulation, cycliques, mono ou disulfurés.

Il existe trois types de système de vulcanisation :

1. les systèmes conventionnels (CV):

Ces systèmes, riches en soufre et pauvres en accélérateur, permettent la formation de ponts longs, polysulfures,

2. les systèmes semi efficaces, (semi-EV):

Pour ces systèmes, la teneur en soufre et la teneur en accélérateur sont équivalentes,

3. les systèmes efficaces (EV):

Pauvres en soufre et riches en accélérateur, ces derniers conduisent à la formation de ponts courts majoritairement mono et disulfurés.

Dans notre cas le système choisi est considéré comme efficace (rapport Soufre/Accélérateur > 1).

I-1-3 Formulation des SBR chargés

I-1-3-1 La silice: Synthèse, morphologie, chimie

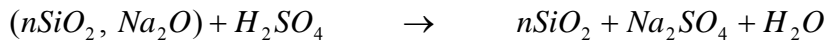
Les silices utilisées dans cette étude sont des silices de précipitation obtenues en milieu aqueux. La silice précipitée devient intéressante pour les applications élastomères dans les années 1980 quand le bénéfice du traitement de sa surface par le silane est reconnu.

Contrairement aux noirs de carbones (charges traditionnelles pour le renforcement des élastomères) pour lesquels les interactions avec la matrice sont spontanées, la silice nécessite l'emploi d'un agent de couplage et de recouvrement. L'emploi du silane résout le problème de l'incompatibilité des silanols présents à la surface de la silice avec les chaînes hydrocarbonées de l'élastomère. Une fois couplée à l'élastomère et grâce à une morphologie présentant une grande surface spécifique, le renforcement des propriétés (allongement à la rupture, module à l'origine, ...) est opérant [4].

Les silices précipitées de cette étude ont été inventées par la société Rhodia au début des années 1990. Rhodia a mis au point ces silices «de nouvelle génération» qui améliorent les performances des pneumatiques. Elles ont permis, de part leur bonne dispersibilité, le développement du pneu vert à base de matrice SBR.

Les silices précipitées sont préparées par un procédé de précipitation en milieu aqueux (Fig. III-3). Elles sont obtenues par l'action d'un acide, le plus souvent l'acide sulfurique (H_2SO_4) sur une solution de silicate de sodium. Cette réaction chimique a lieu dans un réacteur agité. Le silicate de sodium est souvent préparé en amont par fusion alcaline du sable naturel à $1400^\circ C$ à l'aide du carbonate de sodium. On obtient une silice hydratée amorphe;

son caractère amorphe est important pour se prémunir des dangers de toxicité et de silicose produits par des silices présentant une morphologie cristalline.



Le sulfate de sodium est éliminé lors des étapes de lavage et de filtration. La silice est ensuite séchée et mise en forme pour lui conférer la forme d'utilisation souhaitée (granulés, poudre, microperles) [4].

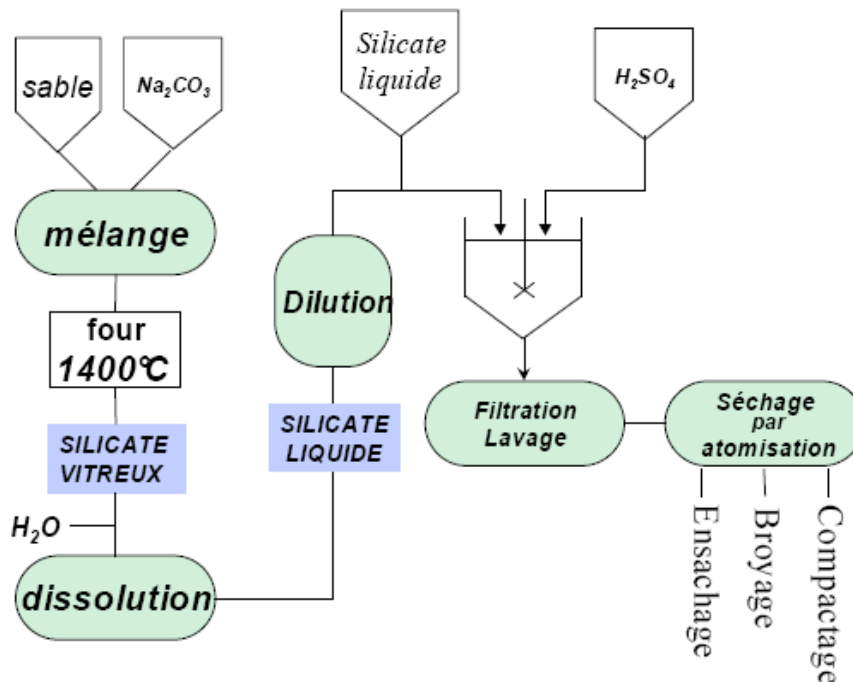


Figure III-4 : Procédé de synthèse de la silice

Etant donné le processus de synthèse, les grains de la poudre de silice de précipitation ne se présentent pas sous une forme simple lisse et compacte mais présente une certaine porosité. La texture et la morphologie caractérisée par différents paramètres (surface spécifique, masse volumique apparente, porosité) est dépendante de la taille des grains et de l'échelle d'observation [4].

On définit la surface spécifique de la silice comme étant la surface disponible pour être mise en contact avec l'élastomère. Pour la mesurer, la méthode la plus utilisée est celle de l'adsorption en phase gazeuse de l'azote à la température de 77°K appelée: BET (Brunauer Emmet Teller). Une autre méthode d'adsorption en phase liquide appelée CTAB (Bromure de TriméthylCéthylAmmonium) permet en comparaison avec la mesure BET de détecter d'éventuels pores.

Dans le cas de la silice de précipitation, la plus petite entité que l'on peut disperser est appelée agrégat dans lequel les particules élémentaires de 5 à 30 nm sont reliées par condensation des silanols de surfaces.

La taille des particules indestructibles (agrégats) détermine la surface spécifique qui varie de 25 à 400 m²/g. Les agrégats de silice se rassemblent pour former des agglomérats d'une taille variant de quelques centaines de nanomètres à quelques microns. Les liaisons au sein de ces agglomérats sont des liaisons physiques (liaisons hydrogènes). L'aptitude des agglomérats à se diviser influence la dispersibilité de la silice [1].

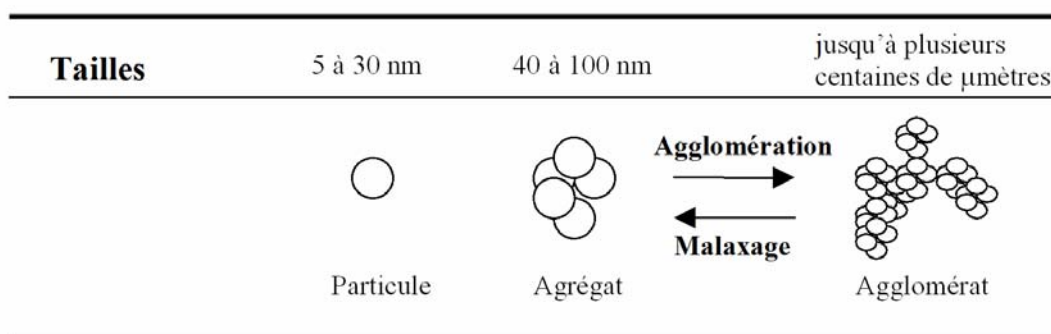


Figure III-5 : Taille des différentes structures de silice

Une autre propriété importante de la silice est son activité chimique. Ce facteur est lié à la présence des groupements chimiques à la surface de charge. Dans le cas des noirs de carbone, il peut se former des liaisons de type covalentes entre les radicaux libres résultants des scissions de chaînes pendant le malaxage et les charges, mais ceci ne concerne généralement que les noirs de carbone qui sont accepteurs de radicaux libres.

Les silices ne présentent aucune compatibilité avec les chaînes hydrocarbonées de l'élastomère à cause de la présence de silanols à leur surface (Fig. III-6). Pour cette raison, un agent de couplage est employé. En revanche, les silanols sont très actifs quand il s'agit d'interactions silice/silice. Les silanols sont à l'origine des agglomérations des agrégats de silice et sont néfastes pour une bonne dispersion de la charge. Un agent de recouvrement de la surface de la silice est également nécessaire. Divers types de silanols, caractérisés par des réactivités différentes, peuvent être présents à la surface de la silice [4].

La silice utilisée dans cette étude est dite hautement dispersible et désignée sous la référence commerciale Z1165MP de Rhodia Silica System. Elle possède une surface spécifique BET de 160 m²/g et CTAB de 155 m²/g. Les valeurs obtenues par ces deux techniques très proches traduisent une faible microporosité.

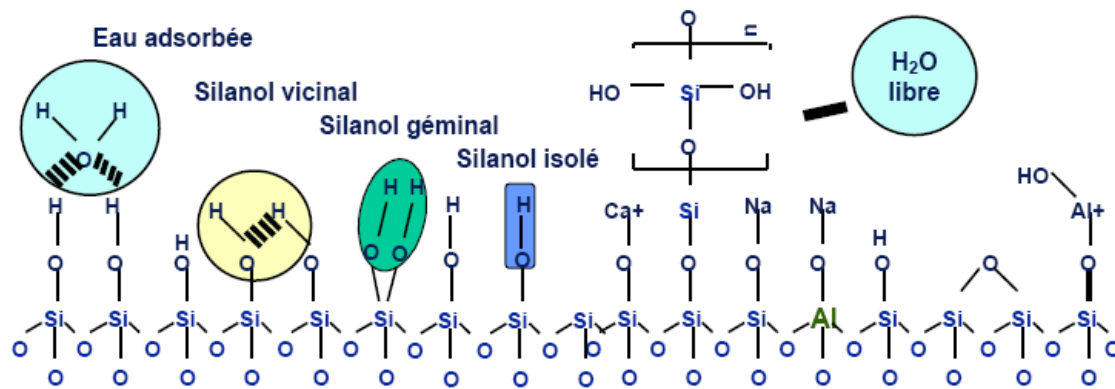


Figure III-6 : Illustration de l'état superficielle de la silice

I-1-3-2 Traitements de surface

L'agent de couplage

Les premières utilisations des silanes remontent à une quarantaine d'année, en tant qu'adhésif. Leur application en tant qu'agent de couplage date de 1971, lorsque la société Degussa commercialisa le bis (3-triéthoxysilylpropyl)-tétrasulfane (TESPT). Ce dernier fut initialement utilisé avec la silice de précipitation qui conduisait auparavant à des mélanges dont les caractéristiques étaient inférieures à celles obtenues avec des noirs de carbone. Jusqu'en 1992, l'agent de couplage trouve une application dans les semelles de chaussures transparentes et colorées et d'autres mélanges nécessitant des charges claires.

Traditionnellement l'agent de couplage utilisé pour les mélanges avec de la silice est la molécule TESPT commercialisée sous le nom de Si69 par la société Degussa. Sa forte teneur en soufre entraînerait un relargage de soufre très peu contrôlable et une instabilité qui engendrerait des réactions précoces avec la matrice.

Plus généralement, les agents de couplage silanes sont bifonctionnels et ont pour formule : $Z-R-Si(X)_{3-N}$. Z désigne un groupe organo fonctionnel pouvant former des liaisons covalentes avec les polymères. Z peut être un groupe polysulfide, disulfide, amino, mercapto, vinyl, epoxy, ... R est un groupe alkyl. X est le groupe hydrolysable capable de former de fortes liaisons covalentes avec les groupes hydroxyles en surface de la silice. X peut être C_1 , OCH_3 , OC_2H_5 ou $OC_2H_4OCH_3$ (N compris entre 0 et 2).

Pour cette étude, afin de bien différencier l'effet de la vulcanisation et celui du couplage charge/matrice, une molécule très proche a été utilisée, la TESP (bis (triéthoxysilylpropyl)-disulfane). Elle ne possède que deux soufres ce qui implique une meilleure stabilité.

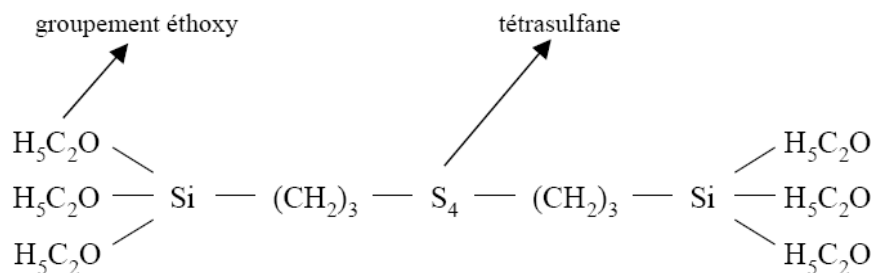


Figure III-7 : Agent de couplage TESPT [4]

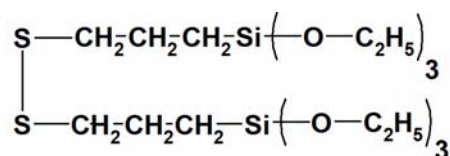


Figure III-8 : Agent de couplage TESP [1]

D'après les rapports techniques Degussa, jusqu'à 170°C, cette molécule ne joue pas le rôle de donneur de soufre contrairement au TESPT qui joue effectivement ce rôle à partir de 150°C. Ces molécules peuvent aussi devenir des accepteurs de soufre. La sulfuration de TESP (augmentant la réactivité de la molécule) est néanmoins possible en présence d'activateurs (ZnO, acide stéarique) et d'accélérateur (CBS) et nécessite des températures supérieures à 140°C [1].

Les agents de recouvrements

Le silane est employé également comme agent de recouvrement, les silices tendent à s'agglomérer entre elles en structures secondaires à cause de la liaison d'hydrogène des groupements silanols superficiels. Le silane empêche cette réaction, il perturbe donc l'agglomération et modifie la structure secondaire des agrégats de silice. Il aide à une bonne dispersion de la silice dans la matrice à cause de la non formation naturelle des agglomérats. De la même manière, il empêche la silice d'adsorber les autres ingrédients d'élaboration utilisés à d'autres effets [4].

Les agents de recouvrements utilisés dans cette étude possèdent le même pied réactif que l'agent de couplage, la différence se trouve dans la non réactivité de la tête et la longueur variable de la chaîne alkyle. Cet agent de recouvrement se greffe sur la surface de la silice par les mêmes processus que l'agent de couplage.

Réaction de greffage

L'introduction du silane dans le mélange s'appelle: "le greffage", il contribue efficacement à l'adhésion de la silice à la matrice. Le greffage à l'interface silice/matrice peut contribuer en tant que noeud de réticulation du réseau [4].

Le greffage de la silice nécessite une élévation de température et la présence d'eau.

Il commence dès le début du malaxage. L'optimisation du processus de greffage dépend des paramètres expérimentaux comme la durée et le nombre de phases de malaxage et la température maximale atteinte durant cette phase. Un bon greffage de la désagglomération de la silice qui sous l'effet du cisaillement augmente la surface accessible et donc le nombre de sites de greffage. La dispersion de la silice et le traitement de surface sont deux évènements concomitants. Pour l'agent de couplage, qui possède la capacité de réagir avec la matrice, une réaction supplémentaire intervient. L'agent de couplage réagit de différentes manières.

Durant la phase de malaxage une réticulation prématurée peut se produire, si la température de dégradation de la molécule est atteinte. Sinon la liaison avec la matrice intervient en présence du système de vulcanisation lors de la phase de réticulation de la matrice (fig. III-9). Les deux processus, vulcanisation et couplage se trouvent alors en compétition, d'une part pour l'utilisation des accélérateurs et d'autre part pour la consommation du soufre qui est aussi incorporé dans l'agent de couplage. Le couplage et la réticulation se présentent donc comme deux évènements difficile à décorrélés.

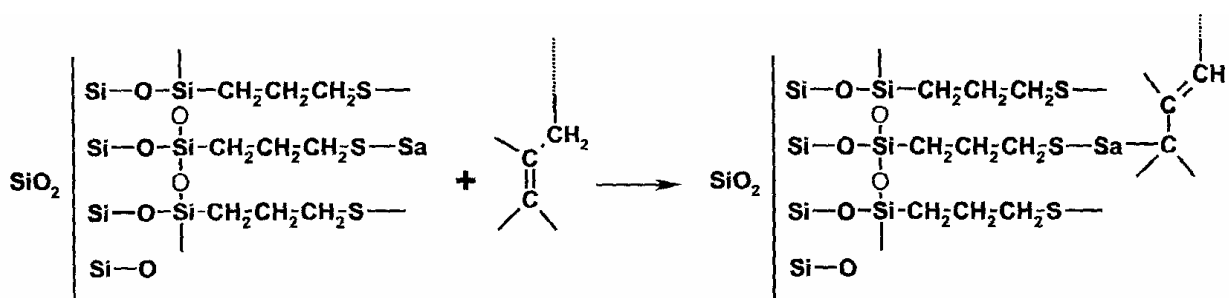


Figure III-9 : Réaction de l'agent de couplage avec la matrice SBR

I-1-4 Formulation des mélanges utilisés

Les deux tableaux suivants montre la formulation des matériaux SBR utilisés :

Tableau III-1: Formulation des mélanges SBR [1]

Mélange		Phr=Pour cent part de la matrice
Matrice	100	SBR 5525-0
6PPD	1.45	Antioxydant et antiozonant
Acide stéarique	1.1	Activateurs de vulcanisation
ZnO	1.82	
Système de vulcanisation		
S	1.1	Vulcanisant
CBS	1.3	Accélérateurs de vulcanisation
DPG	1.45	

Tableau III-2: Composition des mélanges SBR chargé [1]

Matrice	Charge	Traitement de surface	Charge (Phr)	Nom
SBR 5525-0			100	M
SBR 5525-0	Silice Z1165 MP (160m ² /g)	Aucun	50	MSI
SBR 5525-0	Silice Z1165 MP (160m ² /g)	Agent de couplage	50	MSIAC
SBR 5525-0	Silice Z1165 MP (160m ² /g)	Agent de recouvrement	50	MSIAR
SBR 5525-0	Noir N234 (124m ² /g)		19	MCB19
SBR 5525-0	Noir N234 (124m ² /g)		45	MCB45

I-2 Les caoutchoucs naturels

I-2-1 Matrice

Le caoutchouc naturel (noté NR par la suite) ou polyisoprène 1,4 cis dont la formule générale est $(C_5H_8)_n$, fait partie de la famille des diènes [71]. Le caoutchouc naturel est obtenu à partir du latex, lui-même extrait de l'Hévéa brasiliensis. Il s'agit d'un liquide blanc et laiteux, obtenu par la méthode dite du "tapping" qui consiste à réaliser quotidiennement une entaille dans l'écorce de l'hévéa, le latex exsude de l'entaille faite dans l'arbre. L'extraction du caoutchouc du latex (suspension aqueuse de particules de caoutchouc représentant en moyenne de 37 % en volume) est réalisée par coagulation à l'aide d'une solution acide.

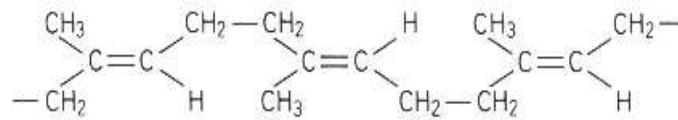
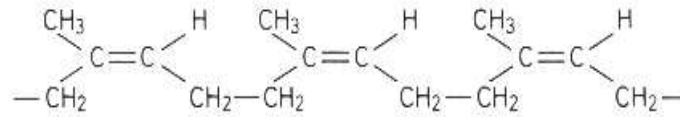
On obtient ainsi une masse spongieuse qui est laminée, lavée (élimination des protides, glucides, lipides et autres constituants du latex) et séchée en plaques. Ces plaques au comportement fortement plastique sont ensuite envoyées aux différents pays manufacturiers. Environ 10% du caoutchouc est vendu comme latex concentré [23].

Tableau III-3 : Composition du latex indépendamment du lieu de plantation [23]

Caoutchouc	36%
protéines	1,5%
Glucides, résines, et sels	2,5%
Eau	60%

Une large gamme (99,9%) de caoutchouc naturel issu de l'hévéa est composée de polyisoprène linéaire cis 1-4. Les deux types de conformation cis et trans sont représentés sur la figure III-10. Certains caoutchoucs tels que le Gutta percha présentent des conformations principalement trans et des propriétés radicalement différentes de celles de notre matériau.

La conformation conditionne largement les propriétés mécaniques. Cette conformation en cis ne peut pas être atteinte par le caoutchouc synthétique.

*Configuration cis 1,4**Configuration trans 1,4***Figure III-10 :** Configuration cis et trans du caoutchouc naturel

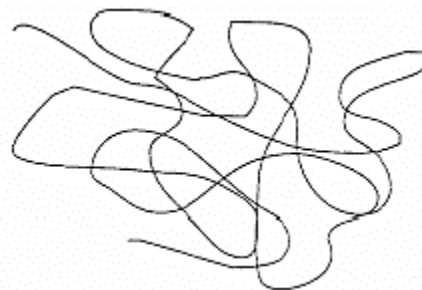
En fonction du polyisoprène considéré, le poids moléculaire moyen varie de 200000 à 400000, ce qui correspond à un nombre de monomères compris entre 3000 et 5000.

Les monomères qui composent cette macromolécule présentent une double liaison.

Lorsque la double liaison C=C s'ouvre, la liaison ainsi libérée permet soit la vulcanisation du matériau (il se crée alors un pontage entre chaînes polymères), soit son oxydation (particulièrement sous l'effet de la lumière), entraînant ainsi la détérioration de ses propriétés mécaniques [72 - 74].

Le caoutchouc naturel contient toujours des éléments résiduels non caoutchouc qui jouent un rôle minime sur la vulcanisation, mais ont un rôle protecteur à l'état cru [75].

A l'échelle supramoléculaire, le matériau doit être vu comme un enchevêtrement de chaînes polyisoprènes. Chaque chaîne prise individuellement adopte une configuration de pelote statistique (fig. III-11) dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle.

**Figure III-11 :** chaîne macromoléculaire en position de pelote statistique [23]

Les pelotes correspondant à des chaînes voisines sont étroitement imbriquées et enchevêtrées. On qualifiera cette structure d'état amorphe par opposition à l'état cristallin. Le caoutchouc naturel peut cependant présenter une forme cristalline sous l'effet de la température ou de la déformation. C'est cette seconde forme de cristallisation qui nous intéressera plus particulièrement dans cette étude. Elle est principalement due à la stéréorégularité du caoutchouc naturel (succession de configurations de types cis). Les interactions entre ces chaînes peuvent être physiques (enchevêtrements), covalentes (quelques centaines de kJ/mol), par ponts hydrogène (quelques dizaines de kJ/mol) ou de type Van der Waals (quelques kJ/mol) [1].

I-2-2 Le mélangeage

L'opération de mélangeage a pour but d'incorporer à la gomme crue l'ensemble des additifs qui vont conférer au produit fini ses propriétés mécaniques et chimiques.

Les additifs sont donc déterminés en fonction de l'application future du matériau.

I-2-3 La mise en forme

Une fois le mélange obtenu, celui-ci est mis en forme avant l'opération de vulcanisation. Les procédés couramment utilisés sont:

- le moulage: différents modes de moulage existent (compression, transfert et injection),
- l'extrusion: procédé utilisé pour l'obtention de profilés,
- le calandrage: le calandrage s'apparente tout à fait au laminage des métallurgistes.

Il permet d'obtenir des plaques minces d'une épaisseur de l'ordre de quelques millimètres.

Cette technique permet d'enduire de caoutchouc textiles et nappes métalliques utilisées par exemple dans les pneumatiques. Les plaques utilisées lors de cette étude ont été obtenues par cette technique.

I-2-4 Vulcanisation de la matrice NR

Charles Goodyear découvre la vulcanisation par le soufre en 1839. Grâce à la création de quelques liaisons à base de soufre entre les chaînes, il est possible d'éviter l'écoulement du matériau, sans supprimer la flexibilité des chaînes. Cela permet d'étirer le caoutchouc et ainsi de déployer les chaînes, sans les faire glisser les unes par rapport aux autres.

Depuis différents systèmes de vulcanisation ont été essayés, mais ce sont les systèmes contenant du soufre qui donnent la meilleure résistance mécanique. Dans les élastomères, le squelette de la chaîne est formé de carbones simplement ou doublement liés, l'énergie de ces

liaisons étant supérieure à celle d'une liaison entre deux soufres. Si la chaîne subit une surtension locale la liaison pontale cède sans provoquer la rupture de la chaîne de polymère. La vulcanisation au soufre implique la présence de doubles liaisons dans les monomères, sensibles à l'attaque d'ozone et d'oxygène mais grâce aux antioxydants, le bilan reste positif [72 - 74]. Un système de vulcanisation avec une dose relativement élevée de soufre est utilisé pour avoir un haut niveau d'élasticité.

L'opération de vulcanisation du caoutchouc naturel au soufre nécessite également l'emploi d'agents activateurs (CaO, MgO, PbO, ZnO). L'oxyde de zinc est l'activateur utilisé dans nos matériaux. Il est à noter que d'autres systèmes vulcanisant sont possibles grâce à l'utilisation d'un nouvel agent appelé CTMAM (CetylTriMethylAmmonium Maleate) sans oxyde de zinc ni acide stéarique. Le CTMAM produit une accélération de la vulcanisation grâce à la présence du quaternaire d'ammonium et réduit le temps de vulcanisation. Il est démontré qu'il agit également sur les propriétés mécaniques en conférant de meilleures propriétés élastiques et de déchirement.

La vulcanisation du caoutchouc naturel est réalisée à une température entre 100 et 180°C.

La structure générale est représentée sur la figure III-12 [75].

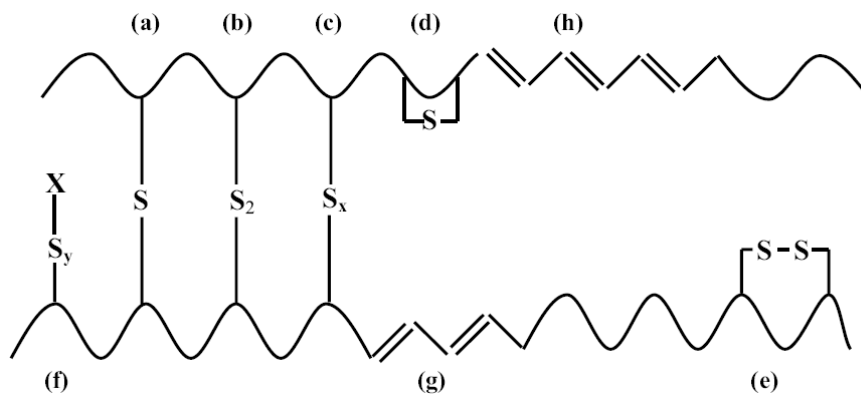


Figure III-12: Vulcanisation du caoutchouc naturel

I-2-5 Mise en œuvre des NR chargés

La première étape de réalisation des caoutchoucs NR est un mélangeage de la matrice et l'incorporation des charges dans le polymère avec l'antioxydant 6PPD (diamine de paraphénylène, 1.45 Phr). Cette étape dure 5 minutes. Premièrement, la matrice est introduite dans un mélangeur interne (le taux de remplissage de la chambre est 90% et la vitesse du rotor est 50 tr/min) et est mélangée pendant deux ou trois minutes avec 2/3 de la teneur en charges. Dans le cas de la silice traitée, les molécules d'organosilane sont introduites en même temps. Le reste des charges est introduit après quelques minutes du mélangeage. Après une nuit à la température ambiante, une deuxième étape permet l'optimisation de la dispersion et du processus de greffage qui a déjà commencé pendant la première étape, aussi bien que l'incorporation du ZnO. La troisième étape est l'incorporation du système de vulcanisation, c-à-d. le soufre, et les éléments d'accélération le CBS (n-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamide) et DPG (diphénylguanidine), exécuté dans un moulin ouvert pendant 8 minutes, à basse température (80°C) pour empêcher toute réaction du système de vulcanisation. Après une nuit à la température ambiante, la dernière étape est la vulcanisation dans une presse à 150°C (la pression appliquée est de 150 bars) pendant un moment déduit à partir des mesures de couple (ces mesures sont effectuées pendant la vulcanisation dans un rhéomètre de Monsanto; le temps de la vulcanisation est égale au temps nécessaire pour obtenir 95% de la valeur maximum de serrage). Les échantillons obtenus sont des plaques d'environ 2 mm d'épaisseur.

I-2-6 Les mélanges utilisés

Les NR chargés ou non chargés qu'on a utilisé sont obtenues à partir du caoutchouc naturel SMR10 (Standard rubber Malaysian numer 10). Ces matériaux adoptent une formulation classique munie du système vulcanisant suivant :

- Le soufre est l'agent réticulant;
- le ZnO est son activateur;
- le CBS est l'accélérateur de vulcanisation;
- l'acide stéarique AS agent utile pour la vulcanisation (solubiliser le zinc, former un complexe réactif avec le soufre et les amines du CBS).
- La protection des attaques de l'ozone et de l'oxygène est assurée par l'anti-oxydant 6PPD.

Deux types de charges sont utilisés :

- les NR renforcés de 50 Phr (*per hundred rubber*) de charge de silice (NRSIAC). 4 Phr de l'agent bi-fonctionnel silane SI69 est utilisé pour son aptitude à opérer le couplage de celle-ci avec les chaînes hydrocarbonées du caoutchouc naturel,

- les NR renforcés de 45 Phr de charge de noir de carbone N234 noté (NRCB).

Les deux tableaux suivants résument la composition des NR utilisés. Les taux incorporés sont donnés usuellement en Phr.

Tableau III-4: Formulation des mélanges NR [72 - 74]

Mélange		Phr=Pour cent part de la matrice	
Matrice	100	SMR10	
PPD	6	Antioxydant et antiozonant	
Acide stéarique	2	Activateurs de vulcanisation	
ZnO	4		
Système de vulcanisation			
S	1.5	Vulcanisant	
CBS	1.75	Accélérateurs de vulcanisation	

Tableau III-5: Composition des mélanges NR chargés [72 - 74]

Matrice	Charge	Traitement de surface	Charge (Phr)	Nom
SMR10			100	NR
SMR10	Noir N234 (124m ² /g)		45	NRCB
SMR10	Silice (160m ² /g)	Agent de couplage	50	NRSIAC

II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1 Microscopie électronique à balayage « MEB »

II-1-1 Introduction

Parmi toutes les techniques de caractérisation des matériaux, le MEB couplé à un analyseur RX fait partie des moyens d'investigation analytiques puissants. C'est un outil d'investigation fréquemment utilisé lors d'études ou d'expertises de matériau. Il permet de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Cette technique d'analyse s'applique souvent aux études du comportement, de modification ou de transformation de matériaux (fatigue, rupture, vieillissement, répartition des charges,...).

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Il fournit des images lumineuses grâce à l'interaction d'un faisceau très fin d'électrons qui balaie point par point un volume microscopique de l'échantillon étudié ou se produit des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. .

Le MEB permet d'exploiter trois types d'informations distinctes, dont deux sont traduites en images :

- Une image en électrons secondaire (SE) qui naît d'une interaction entre les électrons du faisceau et les électrons des couches atomiques et qui nous donnera une information topographique de l'échantillon.
- Une image en électrons rétro diffusée (BEI), qui résulte de l'interaction entre les électrons du faisceau, le noyau et le nuage électronique de l'atome et qui permettra de créer une image par contraste chimique.
- Une troisième information que l'on obtient est une analyse élémentaire, le microscope électronique à balayage étant couplé à un détecteur de rayon X à dispersion d'énergie.
- Cette analyse permet d'identifier et quantifier la composition d'un échantillon de matière.

II-1-2 Equipement

Le microscope électronique à balayage comporte :

1- La colonne : colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon, elle est composée des éléments suivants :

- Une source de rayonnement (canon à filament de tungstène),
- Une optique (diaphragme et lentilles électrostatiques ou magnétiques),
- Un système de balayage (bobines défectrices),
- Une platine porte-objet,
- Des détecteurs d'électrons.

2- L'ensemble électronique : qui contient :

- Des dispositifs d'observation et d'enregistrement (tubes cathodiques à écran rémanent ou non),
- Des sources de tensions continues ou variables,
- Des dispositifs de commande: (grandissement, contraste, focalisation, correction d'astigmatisme, vitesse et type de balayage).

3- Système d'analyse et de traitement des données : Composé de :

- Un programme d'analyse qualitative : identification des éléments chimiques détectés,
- Un programme d'analyse quantitative avec ou sans étalon: calcul de concentration.

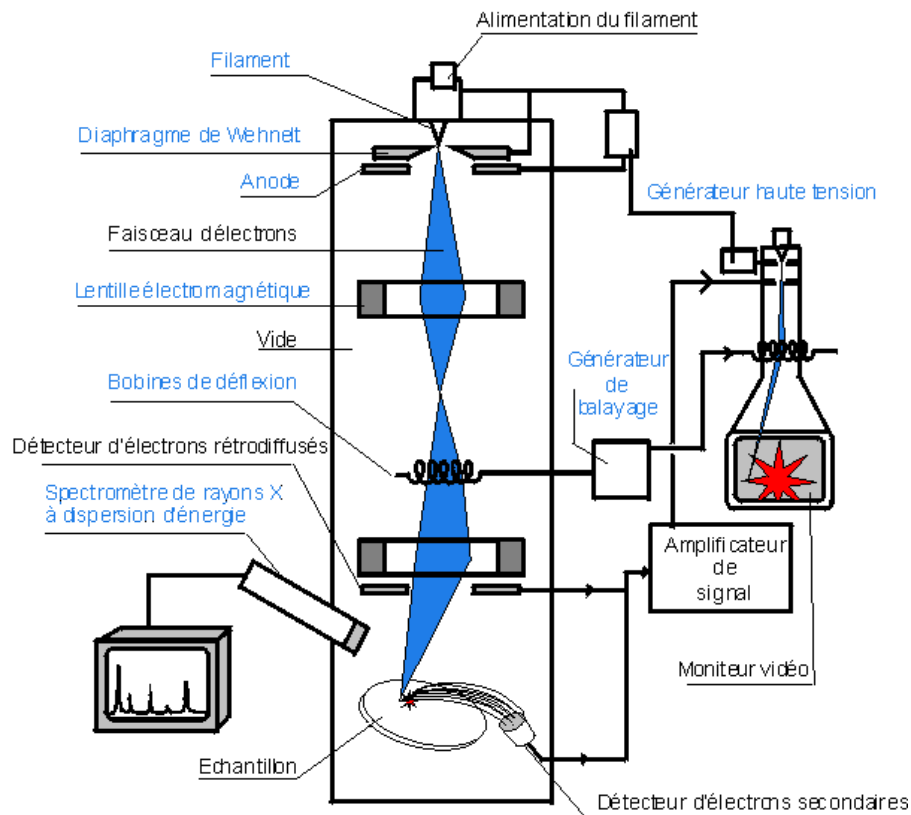


Figure III-13: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

II-1-3 Principe du MEB

Chaque point sur la surface de l'objet est traduit par un point image de la façon suivante :

- Le canon produit des électrons primaires qui sont mis en forme pour constituer un faisceau aligné par les premières bobines a,
- Les électrons primaires passent à travers les lentilles «condenseurs» L_1 et L_2 qui vont permettre de régler l'illumination,
- Ils passent ensuite dans un diaPhragme qui limite l'ouverture angulaire du faisceau,
- Ces électrons passent dans 2 bobines b_1 et b_2 , qui assurent la double déflexion afin de permettre le balayage dans les directions X et Y,
- Avant de frapper l'objet étudié les électrons primaires doivent passer dans l'objectif qui est une pièce essentielle pour la qualité d'image,
- L'inclinaison du faisceau par rapport à l'objet et sa localisation sont rendues possible grâce à une porte objet mobile dans les trois directions,
- Les électrons, après leur interaction avec l'objet, sont détectés par deux types de détecteur: BEI (Backscattered Electron Imaging) pour les électrons rétrodiffusés et SEI (Secondary Electron Imaging) pour les électrons secondaires,
- La vitesse de synchronisation du faisceau est déterminée à partir du temps de réponse du détecteur choisi. Notons que les échantillons des polymères sont souvent métallisés afin de les rendre conducteurs avant d'être mis dans le microscope sous vide. Un schéma de principe du MEB est présenté sur la figure suivante :

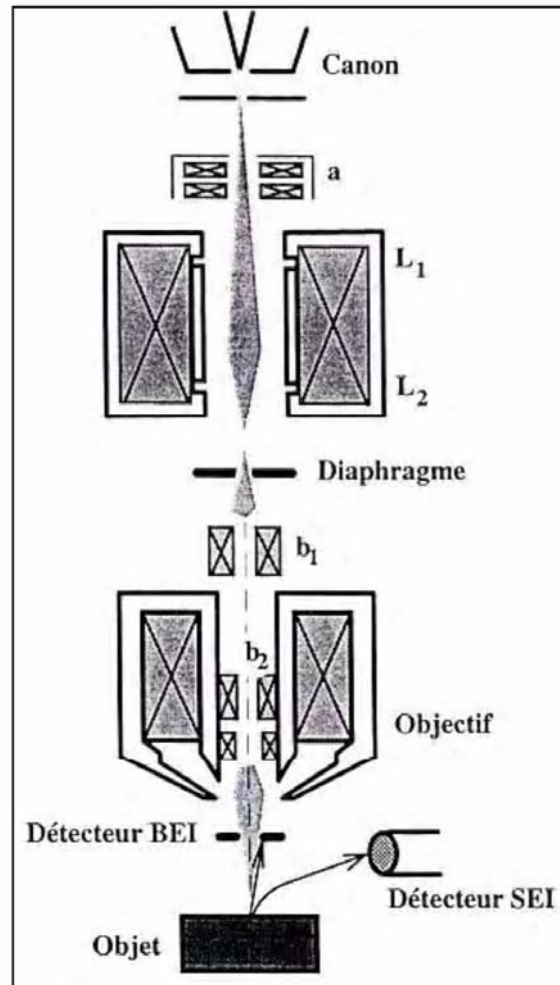


Figure III-14 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

Les observations ont été effectuées en utilisant un appareil JEOL 840 A LGS en mode topographique.



Figure III-15 : Microscope électronique à balayage JEOL 840 A LGS

II-2 Microscopie Electronique à Balayage et à Pression Contrôlée (ESEM)

Depuis une dizaine d'année, l'ESEM (environmental scanning electron microscope) constitue pour les matériaux, une avancée importante résolvant les problèmes de préparation d'échantillons. De nombreuses études réalisées ont montré que l'avantage principal d'un ESEM par rapport aux CSEM réside dans le fait qu'il peut fonctionner à des pressions allant jusqu'à 10 Torr et à des températures d'échantillon contrôlées par une platine peltier, ce qui permet l'observation directe d'échantillons hydratés. Par ailleurs, les nouveaux dispositifs de contrôle du faisceau d'électrons et de détection permettent de former des images à basse tension, et par conséquent d'observer des échantillons non conducteurs sans une métallisation préalable de leur surface.



Figure III-15: Microscopie Electronique à Balayage et à Pression Contrôlée (ESEM)

Ce type de microscopie s'appuie principalement sur deux innovations techniques.

- l'utilisation d'un système de pompage différentiel entre la colonne du microscope, qui reste dans un bon vide, et la chambre d'observation. Cela permet d'imager des échantillons dans un environnement gazeux contrôlé, avec une pression pouvant atteindre 10 Torr (1330 Pa),
- la mise au point d'un nouveau type de détecteur, le GSED (gaseous secondary electron detector), fonctionnant grâce à une amplification du signal électronique par le gaz présent dans la chambre du microscope. Il permet de détecter des électrons secondaires émis par l'échantillon sous une pression partielle de 0,1 à 10 Torr (13 à 1330 Pa).

L'ESEM offre ainsi plusieurs avantages par rapport aux techniques classiques de microscopie à balayage. En effet, l'interaction des électrons émis par l'échantillon avec le gaz de la chambre, présente un effet secondaire intéressant: les ions positifs formés vont venir compenser les charges négatives qui peuvent s'accumuler à la surface des échantillons isolants, Il est alors possible d'observer en ESEM des échantillons isolants sans métallisation préalable (méthode contraignante qui peut fausser les observations).

Une telle technique permet aussi d'observer des échantillons hydratés. En effet, en refroidissant légèrement l'échantillon par une platine Peltier, il est possible de rester pendant l'observation au-dessus de la pression de vapeur saturante de l'eau (environ 800 Pa à 3°C).

Le Microscope électronique à balayage de type environnemental (ESEM) est équipé d'un système de microanalyse X, d'une platine Peltier, d'un micromanipulateur et d'un micro injecteur. Avec ces équipements complémentaires, il devient possible d'utiliser l'ESEM comme un vrai laboratoire d'expérimentations unique en son genre.

Au delà de toutes les observations classiques d'états de surface et de coupes de matériaux, en contraste topographique ou chimique, ce type de microscope avec tous ces équipements permet également de faire des études en micro-analyse X, des micro-manipulations et des micro-injections.

II-3 Microscopie optique

Des observations des zones de propagation des fissures sur les éprouvettes entaillées récupérées à la fin de chaque essai de traction ont été réalisées sur un microscope optique Zeiss Axiophot équipé d'un système d'acquisition numérique en temps réel (Nikon Coolpix995). Dans le but de visualiser les modes de propagation particulièrement ceux qui ont développer des rotations de fissures. Le microscope optique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise son grossissement) et de séparer les détails de cette image afin qu'il soit observable par l'œil humain. La lumière (composée de photons) passe à travers un condenseur qui concentre le flux lumineux en un rayon de lumière. La lumière ainsi focalisée traverse l'échantillon. La lentille de l'objectif permet un premier grossissement (entre 4 fois et 200 fois) puis la lentille de l'oculaire apporte un deuxième grossissement (en général 4 fois) et l'oeil reçoit enfin l'image agrandie. L'agrandissement final correspond au produit des deux grossissements des deux lentilles de verre.

II-4 Préparation des échantillons

La microscopie optique ne nécessite pas de préparation particulière de nos échantillons si ce n'est un nettoyage préalable à l'alcool dans un bain à ultrasons. L'observation au M.E.B. est plus exigeante. L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons.

Nos échantillons n'étant pas conducteurs, il est nécessaire d'effectuer, en plus du nettoyage à l'alcool, un dépôt conducteur métallique (Au). Une épaisseur de dépôt trop faible ne permet pas d'éviter les phénomènes de charge, une épaisseur trop importante masque les détails les plus fins. L'optimisation des paramètres de dépôts nous a amené à choisir un dépôt d'or de 5 nm (vaporisateur Cressington H20). Les échantillons à métalliser sont fixés sur une platine tournante afin d'obtenir une homogénéité optimale. Malgré ces précautions, l'observation de faciès très perturbés reste délicate (l'homogénéité de dépôt est quasiment impossible à obtenir). L'utilisation d'un M.E.B. à effet de champ a été un atout certain dans la compréhension des mécanismes d'amorçage.

II-5 VIDEOTRACTION

II-5-1 Intérêt

L'essai de traction vise à connaître la contrainte dans un matériau en fonction de la déformation qu'il subit. On accède également par conséquent à la limite élastique, au module d'Young et à la résistance mécanique du matériau.

Un désavantage de la plupart des essais de traction réside dans le fait que l'extensomètre mesure les contraintes et les déformations globales et non locales. On ne peut pas obtenir ainsi les contraintes et les déformations vraies caractéristiques du matériau. La vidéotraction nous permis de mesurer les contraintes et les déformations vraies à vitesse de déformation constante. La vitesse de déformation constante est indispensable pour déterminer une loi de comportement du matériau, car dans un essai classique la vitesse change lors de la striction puis lors de la propagation. Pour imposer cette vitesse de déformation vraie constante, il faut avoir une boucle de régulation qui modifie en temps réel la vitesse de traverse.

II-5-2 Présentation du système

Le système vidéotraction que nous avons utilisé a été inventé à l'école des mines de Nancy au laboratoire de physique de solide par l'équipe du Professeur G'SELL [77].

Le système repose sur la mesure précise de la déformation et de la contrainte vraies d'une éprouvette au cours de la déformation et cette mesure de déformation ne se fait que dans un volume élémentaire représentatif.

Ce type de mesure est rendu possible, par exemple, par un système de vidéotraction permettant, par un dispositif vidéo relié à un micro-ordinateur doté d'un système d'analyse d'image, de piloter un essai de traction (ou de compression) à vitesse de déformation locale

constante. Ce pilotage est réalisé grâce à un ordinateur interfacé à la machine d'essai qui peut commander le vérin avec une vitesse de déformation constante. Pour cela, il détermine la déformation du matériau en temps réel à l'aide de l'image fournie par la caméra vidéo.

On enregistre au cours de l'essai les allongements locaux à partir des marques imprimées sur la surface de l'éprouvette avant l'essai. Comme l'indique G'SELL et ses collaborateurs [77].

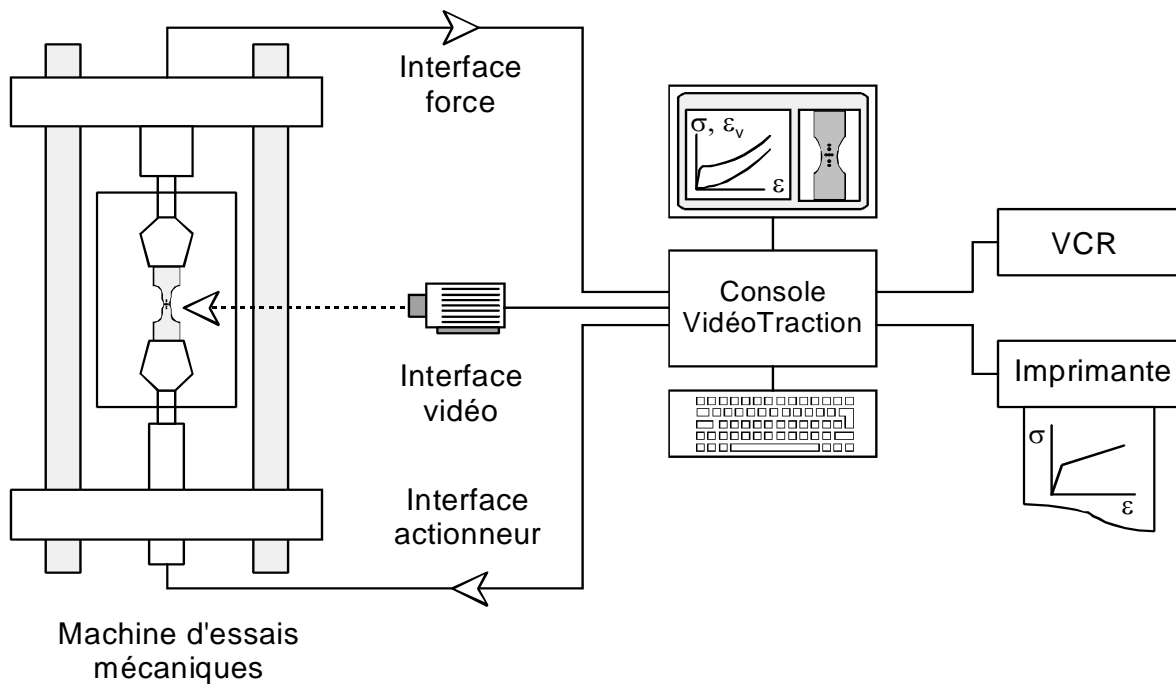


Figure III-16 : Schéma du dispositif « Vidéotraction » [77]

II-5-3 Notion de volume élémentaire

Pour chaque matériau et chaque type d'essai, il faut définir l'échelle à laquelle la loi de comportement est pertinente pour décrire les propriétés recherchées. On détermine ainsi un volume élémentaire représentatif (V.E.R.) dans lequel on suppose que les champs des contraintes et des déformations peuvent être assimilés à des champs moyens homogènes.

Si l'on considère les hétérogénéités d'ordre microstructurale (lamelles, sphérolite, charges...), on comprend bien que le V.E.R. doit être assez grand pour inclure un grand nombre de ces entités. Si ce n'était pas le cas la loi de comportement trouvée serait caractéristique de la lamelle, ou du sphérolite individuel et non pas du matériau considéré dans son ensemble. D'un autre côté, si l'on considère les hétérogénéités d'ordre comportemental (notamment la striction), il faut que le V.E.R. soit petit par rapport à sa dimension caractéristique afin que la loi de comportement représente bien le comportement intrinsèque du matériau et non pas une moyenne des contraintes et des déformations dans la striction et en dehors de la striction.

II-5-4 Mesure de la déformation et de la contrainte

L'objectif étant de connaître le comportement réel du matériau et non de la structure d'essai qu'est l'éprouvette. Il faut procéder à un traitement des données expérimentales pour aboutir à ces courbes «contraintes-déformations» appelées courbes rationnelles ou vraies.

Les courbes vraies sont obtenues à partir des deux grandeurs suivantes:

- la contrainte rationnelle ou vraie définie au sens de Cauchy comme étant la force rapportée à la section réelle de l'éprouvette en cours d'essai.

$$\sigma_v = \frac{f}{S(t)} \quad (\text{III-1})$$

La section au temps t est reliée à sa valeur à l'instant initial par la relation:

$$S(t) = \frac{S_0 L_0}{L(t)} = \frac{S_0}{(1 + \varepsilon_n(t))} \quad (\text{III-2})$$

La contrainte vraie prend en compte la diminution de la section des éprouvettes qui est importante dans le cas des polymères, compte tenu des grandes déformations observées.

- la déformation rationnelle ou vraie est définie à partir de l'allongement de l'élément de matière de longueur initiale ℓ_0 par la relation :

$$\varepsilon_v = \int_{\ell_0}^{\ell} \frac{dL}{L_0} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln(1 + e) \quad (\text{III-3})$$

Les contraintes vraie et nominale d'une part, ou les déformations vraie et nominale d'autre part, sont très voisines aux faibles déformations notamment en élasticité.

Par contre elles diffèrent largement en grandes déformations.

De plus, il est possible, à partir des grandeurs mesurées de calculer la déformation volumique du matériau dans la zone étudiée, ce qui renseigne sur son endommagement au cours de l'essai (formation de craquelures).

Cette déformation est donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon_v = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (\text{III-4})$$

avec V_0 et V les volumes initiaux et en cours d'essai de la zone étudiée.

Le tableau suivant résume les principales grandeurs caractéristiques d'un essai de traction

Tableau III-6: Grandeurs caractéristiques d'un essai de traction

Grandeurs	Symbole utilisé
<p>Contraintes :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Contrainte nominale (force rapportée à la section initiale S_0). ◆ Contrainte vraie ($\sigma_v > \sigma_n$ rapportée à la section instantanée $S(t)$). ◆ Relations entre σ_v et σ_n 	$\sigma_n = \frac{f}{S_0}$ $\sigma_v = \frac{f}{S(t)}$ $\sigma_n = \frac{\sigma_v}{(1+e)} = \frac{\sigma_v}{\lambda}$
<p>Résistance :</p> <p>Contrainte :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Seuil d'écoulement plastique ; seuil de plasticité. ◆ Résistance mécanique maximale. ◆ Contrainte à la rupture ou résistance à la rupture 	σ_Y σ_M σ_R
<p>Déformation :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Déformation nominale ou allongement relatif (exprimé généralement en %). ◆ Taux d'allongement ou rapport d'extension (ou coefficient d'étirage). ◆ Déformation vraie ε_v : est telle que $\varepsilon_v = \int_{\ell_0}^{\ell} \frac{dL}{L_0} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln(1+e)$ 	$e = \left(\frac{L-L_0}{L_0}\right) = \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)$ $\lambda = \frac{L}{L_0}$ $\varepsilon_v = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln(1+e)$

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats des essais de traction monotone sur des éprouvettes non entaillées ainsi que les observations faites au cours des essais sur l'évolution macroscopique et les différents modes de propagation des fissures dans le cas des éprouvettes entaillées. Dans un premier temps nous montrons qu'ils existent différents modes de propagation de fissure. Puis nous arrêtons un peu sur le plus atypique. Les résultats issus de la variété des essais réalisés montrent qu'il s'agit d'un phénomène intrinsèque au matériau. Enfin, nous réalisons une étude locale de propagation sur un banc d'essai de microscopie qui nous permet de décrire l'amorçage de la fissuration à partir des observations et des comparaisons réalisées sur les faciès de rupture pour les différents matériaux étudiés et les différentes vitesses de chargement. L'ensemble de cette présentation nous permet de déduire les effets des différents paramètres comme le type et le taux de charges, le type de traitement de surface, la vitesse de chargement,...

I- EPROUVETTES

Les essais de traction pour les échantillons de SBR non entaillés sont réalisés sur des éprouvettes de type haltère qui sont découpées à l'emporte pièce en forme d'haltère de longueur utile 10 mm et de largeur 14 mm alors que pour les échantillons de NR les éprouvettes utilisées sont des haltères de longueur utile 6.5 mm et de largeur 4.2 mm.

La géométrie haltère permet de localiser la déformation dans la longueur utile de l'éprouvette. Les éprouvettes de SBR sont découpées dans des plaques carrés de 14.5 cm de côté dont l'épaisseur se situe entre 1.75 et 2.75 mm obtenues par calandrage. Alors que celles du NR sont obtenues dans des plaques rectangulaires de 12.5x7.5 cm dont l'épaisseur se situe entre 1.94 et 2.12 mm. Le procédé d'obtention des plaques est le même que dans le cas du SBR.

Les tests de suivi de fissuration sont réalisés en traction monotone sur des éprouvettes haltères dont la géométrie est celle de la figure IV-2. Ces éprouvettes contiennent une pré-entaille de 2 mm de longueur débouchante à mi-hauteur de l'échantillon. L'entaille a été faite avec un dispositif réalisé au sein du laboratoire GEMPPM équipé d'une lame de rasoir qui permet d'obtenir une entaille reproductible (fig.IV-1). Comme montré par HAMED et PARC [80], la contrainte nécessaire à la rupture d'un élastomère dépend de la longueur d'entaille

même dans le cas des élastomères purs non chargés particulièrement dans le cas d'une entaille de longueur supérieure à l'épaisseur de l'échantillon. Par contre, RIVLIN et THOMAS [40] ont observé que l'énergie de rupture était indépendante de la longueur d'entaille, cependant, ils ont employé des entailles, qui étaient sensiblement plus grandes que l'épaisseur de l'échantillon, menant à des déformations à la rupture égale ou même inférieure à 50%.

Par conséquent et afin de favoriser la déviation de fissure et faciliter son observation, la longueur d'entaille a été fixée à 2 mm.

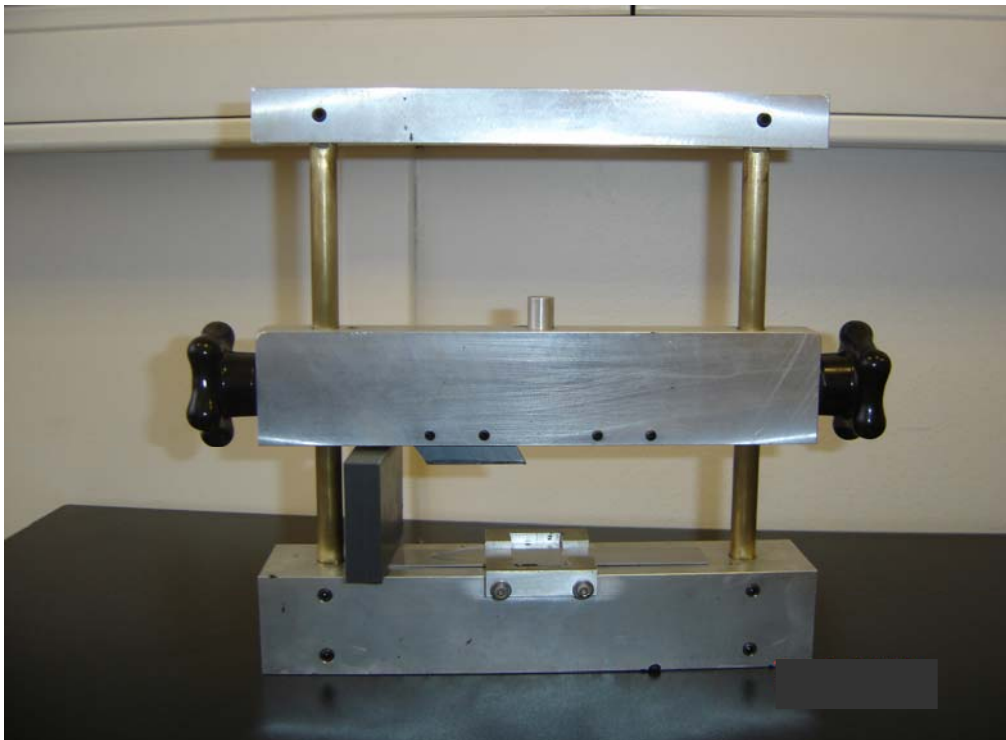


Figure IV-1 : Dispositif utilisé pour réaliser les entailles

On réalise un essai de traction uni-axiale à température ambiante et on enregistre les forces et les déplacements de l'échantillon jusqu'à la rupture. Du début jusqu'à la fin de l'essai on stocke des photos de l'éprouvette à intervalle de temps choisi selon la vitesse d'essai. Le paramètre d'étude est la vitesse de traction. Ce type de test entre couramment dans le protocole d'étude de la résistance à la déchirabilité des élastomères.

Le tableau suivant présente différentes éprouvettes utilisées.

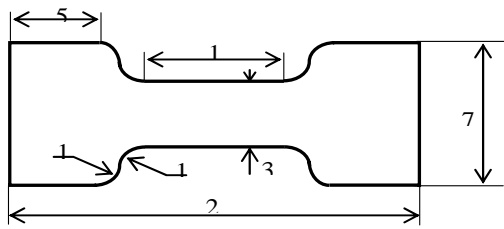
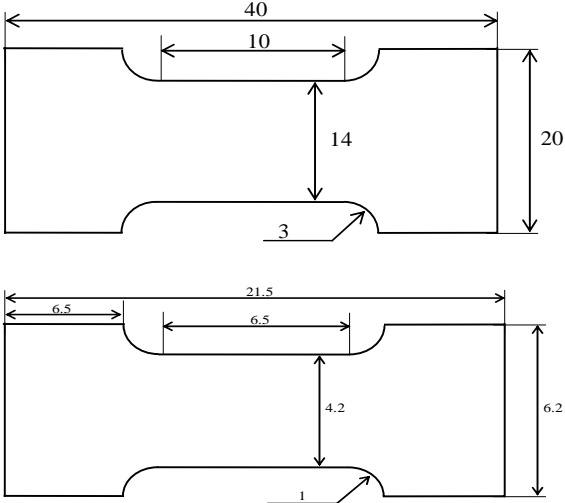
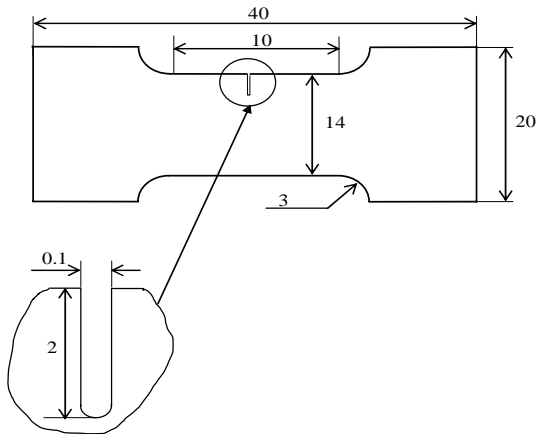
Type d'essai	Vitesse de chargement	Eprouvette utilisée
Comportement local Vidéotraction	1mm/min (0.0017 s^{-1})	
Comportement global Traction simple	10 mm/min (0.017 s^{-1}) 250 mm/min (0.425 s^{-1})	
Suivi de fissure	10 mm/min (0.017 s^{-1}) 250 mm/min (0.425 s^{-1})	

Figure IV-2: Schéma des différentes éprouvettes utilisées

II- MATÉRIEL UTILISÉ

La technique expérimentale utilisée pour caractériser le comportement en traction des matériaux est la traction monotone à température ambiante. Ce type d'essai vise à connaître la contrainte dans un matériau en fonction de la déformation qu'il subit, on accède également par conséquent au module d'Young, à la résistance à la rupture et bien sur on peut avoir une

idée sur l'initiation et le mode de propagation de fissures dans le cas des éprouvettes entaillées. Les essais de traction uni-axiale ont été réalisés à température ambiante sur une machine de traction MTS 1-ME équipée d'une cellule de force de 5 kN (fig. IV-3).

La traverse inférieure est fixe et le vérin supérieur est piloté en déplacement. Le problème du serrage est important: il faut veiller à assurer un serrage maximum sans toutefois endommager l'échantillon. Pour cela, le système d'amarrage est constitué de mors pneumatique ce qui permet de compenser la diminution d'épaisseur des éprouvettes au cours de la déformation. Deux plaques d'aluminium de 0.5 mm d'épaisseur sont fixées sur les deux têtes de l'éprouvette. Nous avons pu vérifier que ce système permet de s'affranchir de tout glissement dans les mors. Les tests ont été réalisés à vitesse de déplacement constante.

Les vitesses de traverse choisies sont de 10 mm/min et 250 mm/min correspondant à une vitesse de déformation initiale de $0,017 \text{ s}^{-1}$ et de $0,425 \text{ s}^{-1}$. La machine de traction est équipée d'un système vidéo, fourni par Apolor [77], qui a été employé pour mesurer la déformation et la contrainte vraies (Vidéotraction) et pour obtenir des images pendant les essais de traction, particulièrement pendant l'initiation et la propagation des fissures à intervalle de temps régulier.

L'appareil donne accès à la force de traction F exercée sur l'échantillon, en fonction du déplacement ΔL de la traverse. La contrainte et la déformation sont calculées, en considérant que le volume de l'échantillon reste constant au cours de l'essai.

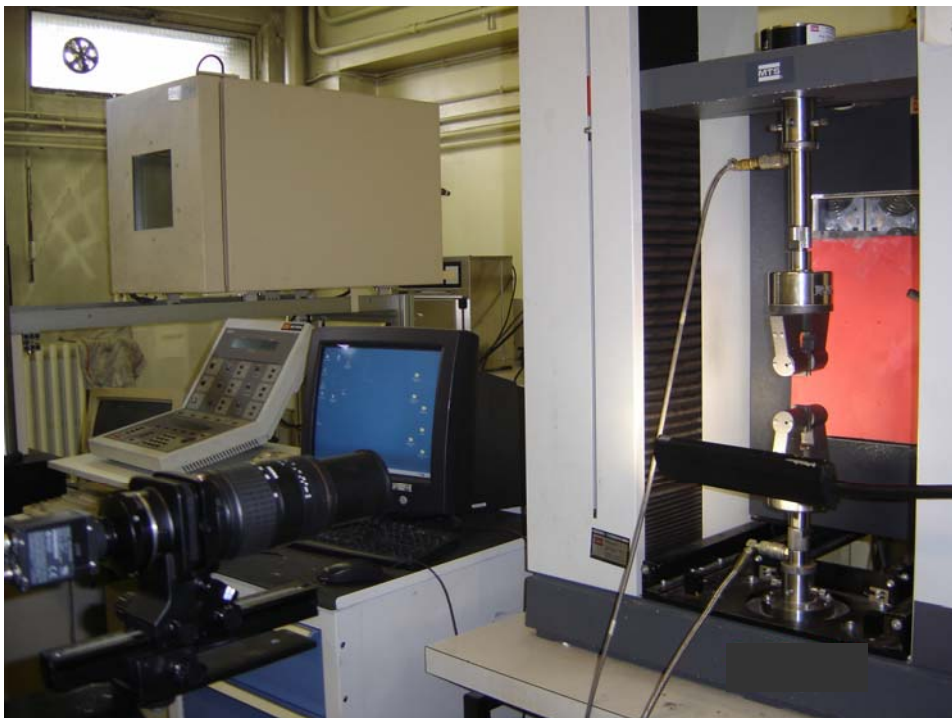


Figure IV-3 : Machine de traction et système vidéo

III- IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT GLOBAL DES MATÉRIAUX

III-1 Les caoutchoucs SBR

Les deux figures IV-4 et IV-5 montrent les courbes classiques contraintes déformations nominales récupérées à partir des essais de traction uni-axiale sur des éprouvettes non entaillées des matériaux SBR avec ou sans charges pour deux vitesses de traction différentes: une petite vitesse de 10 mm/min qui correspond à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} \approx 0.017 \text{ s}^{-1}$ et une vitesse élevée de 250 mm/min équivalente à $\dot{\epsilon} \approx 0.425 \text{ s}^{-1}$.

Les contraintes et les déformations à la rupture, ainsi que les densités d'énergie de rupture (calculées comme étant l'aire au-dessous de la courbe contrainte - déformation) sont rapportées dans le tableau IV-1

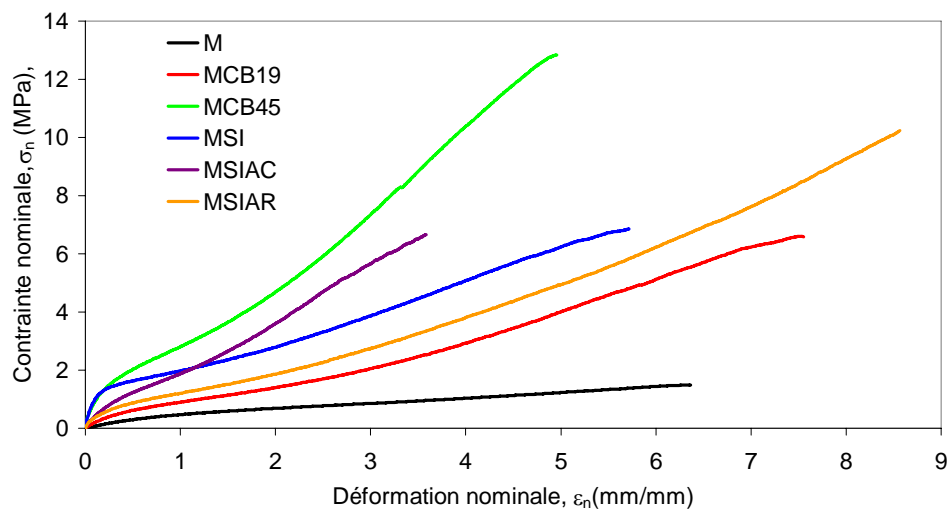


Figure IV-4 : Courbes contraintes - déformations des SBR non entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.017 \text{ s}^{-1}$)

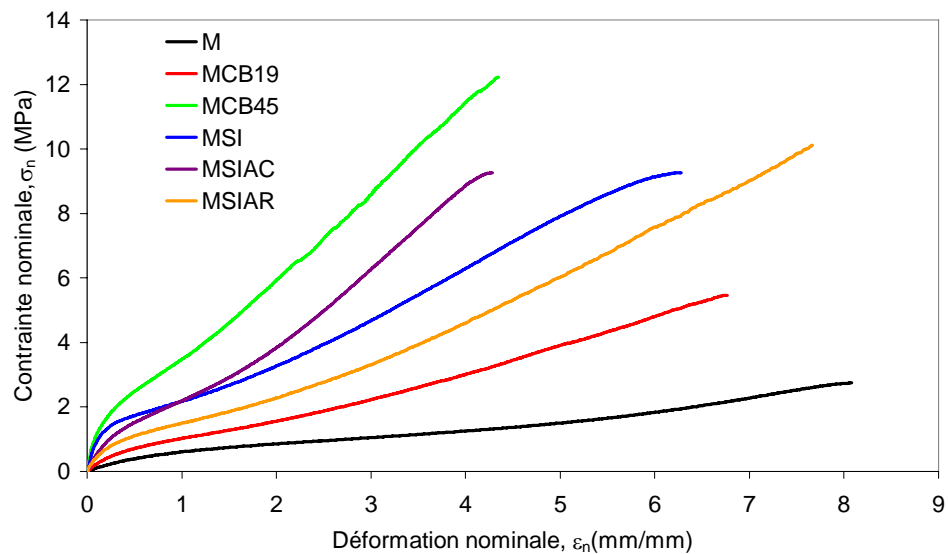


Figure IV-5 : Courbes contraintes - déformations des SBR non entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.425 \text{ s}^{-1}$)

Dans le cas des SBR non chargés, l'augmentation de la vitesse de déformation n'augmente pas considérablement le niveau de contrainte puisque le matériau est initialement élastique. Cependant, la vitesse de déformation a une grande influence sur leur comportement à la rupture. Une augmentation de la vitesse de déformation permet d'augmenter la contrainte ainsi que la déformation à la rupture. Ceci correspond à ce qui a été rapporté et expliqué par BUECHE [81 - 83]: la rupture est liée au taux de relaxation du matériau; plus le temps disponible pour la relaxation est long, plus le nombre de chaînes de polymère qui supportent la contrainte, par la suite, est petit, et par conséquent, la contrainte qu'elles peuvent individuellement supporter est plus grande.

Comme déjà montré dans les références [1, 71] l'addition des charges de silice ou de noir de carbone renforce considérablement le matériau. Les propriétés mécaniques sont également sensibles au traitement de surface des charges. L'utilisation d'un agent de couplage (ou de recouvrement) diminue (ou augmente) le module initial à cause de la modification des interactions charges - charges et charges - matrice. De plus, l'agent de couplage, en créant les liaisons covalentes fortes, augmente le durcissement du matériau, alors que l'agent de recouvrement le diminue, en favorisant la décohésion interfaciale. L'addition de la même fraction volumique de noir de carbone mène à un niveau de renforcement plus élevé que celui obtenu dans le cas de la silice traitée par un agent de couplage.

La plus basse résistance à la rupture des échantillons est obtenue pour le SBR non chargé. La plus haute est obtenue pour le MCB45. L'addition de la silice dans la même proportion mène à une contrainte à la rupture plus inférieure quelque soit le traitement de surface de la silice.

L'utilisation d'un agent de couplage diminue la déformation à la rupture sans une diminution considérable dans la contrainte à la rupture qui est la même que celle du matériau chargé de silice non traitée. La plus grande élongation à la rupture est obtenue dans le cas de la silice traitée avec un agent de recouvrement. Les deux vitesses de déformation mènent à la même position relative des contraintes et des déformations à la rupture et cela pour tous les matériaux SBR étudiés. Etant donné les incertitudes dans leurs valeurs, n'importe quelle conclusion sur l'influence de la vitesse de déformation doit être faite avec prudence; cependant, il semble que le noir de carbone et la silice traitée avec un agent de recouvrement mènent à un effet inverse de l'augmentation de la vitesse de déformation en comparaison à ce qui a été observé pour le reste des matériaux, c.-à-d. elle mène à une diminution des propriétés à la rupture.

Tableau IV-1 : Résultats déduits des essais de traction sur les éprouvettes SBR non entaillées
v: vitesse de déplacement de la traverse,
ε_r: déformation à la rupture,
σ_r: contrainte à la rupture,
E_r: densité d'énergie de rupture.

Matériau	v(mm/min)	ε _r (mm/mm)	σ _r (MPa)	E _r (10 ⁷ J/m ³)
M	10	6,3	1,5	0,5
	250	8,1	2,7	1,1
MCB19	10	7,5	6,6	2,3
	250	6,8	5,4	1,8
MCB45	10	5,0	12,7	3,1
	250	4,3	12,0	2,7
MSI	10	5,7	6,6	2,1
	250	6,3	9,0	3,0
MSIAC	10	3,6	6,6	1,2
	250	4,3	9,2	1,9
MSIAR	10	8,5	10,1	3,8
	250	7,7	10,0	3,6

III-2 Les caoutchoucs NR

L'influence du type de charge a été également étudiée dans le cas du caoutchouc naturel. Des courbes contraintes - déformations obtenues sur des échantillons non entaillés pour les deux vitesses de déformation utilisés sont présentées sur les figure IV-6 et IV-7.

Le Tableau IV-2 résume les valeurs des contraintes et des déformations à la rupture ainsi que les énergies de rupture.

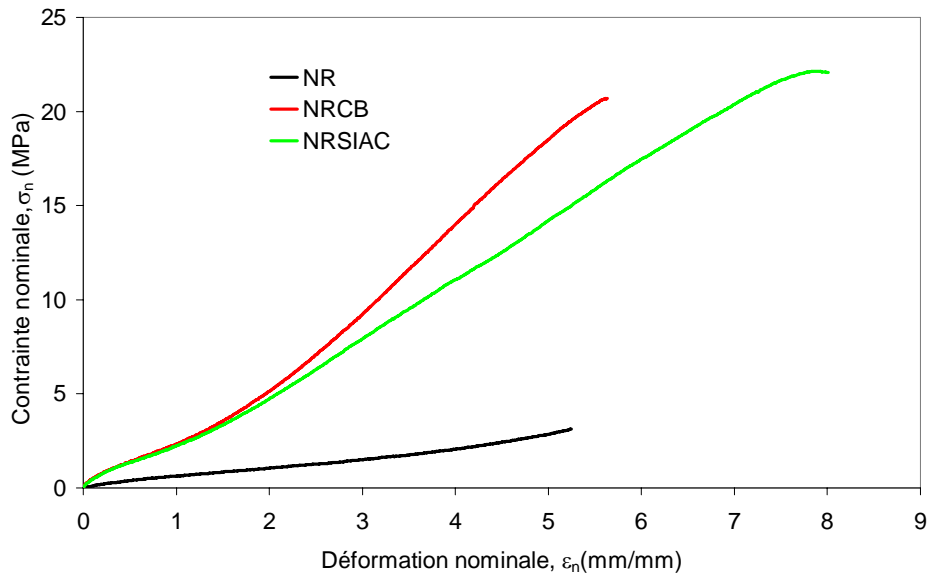


Figure IV-6: Courbes contraintes - déformations des NR non entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.017 s^{-1}$)

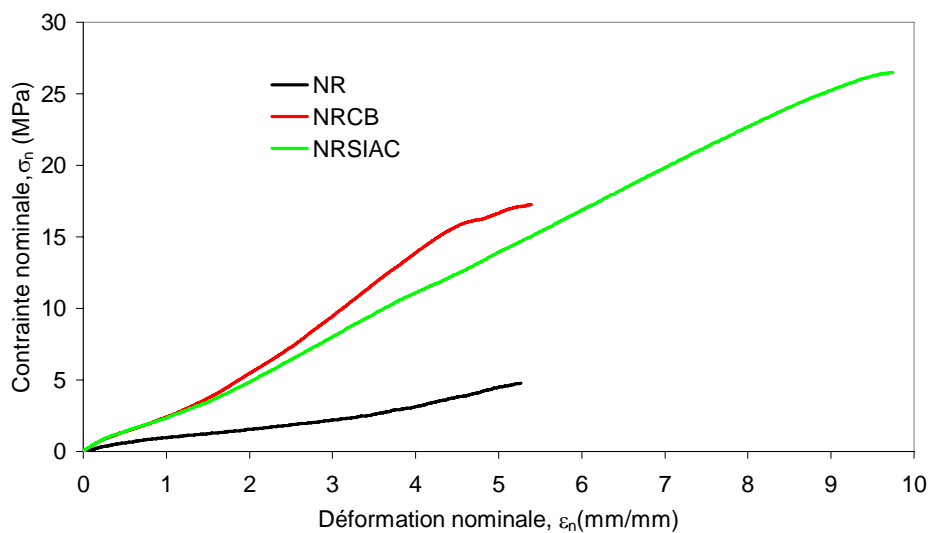


Figure IV-7 : Courbes contraintes - déformations des NR non entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.425 s^{-1}$)

Les valeurs obtenues pour les NR non chargés sont légèrement influencées par la vitesse de déformation. Une augmentation de la vitesse de déformation augmente légèrement la contrainte et la déformation à la rupture comme observée précédemment avec des échantillons de SBR non chargés. Une étude SAXS exécutée précédemment sur une matrice NR avec les mêmes composants a montrée que la cristallisation sous contrainte commence à partir d'un taux d'élongation aux alentours de 3.5, c-à-d une contrainte nominale autour de 2.5 [72 - 74].

La vitesse de déformation dans cette étude est de $6.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (ce qui correspond à 0.25mm/min pour une longueur initiale de 6.5 mm) tandis que dans la présente étude, les échantillons sont étirés avec une première vitesse de déformation de 0.425 s^{-1} ou de 0.017 s^{-1} , c.-à-d. 20 fois ou 1000 fois plus haute, respectivement. Comme montré par RAULT, une telle augmentation du taux de déformation d'un facteur 100 peut augmenter la valeur de la déformation à laquelle les matériaux commencent à se cristalliser après 100% de déformation. Par conséquent, dans la présente étude, la cristallisation sous contrainte dans le cas des échantillons non entaillés commence probablement à un taux d'élongation égale à 3.5 pour la vitesse de déformation la plus élevée (0.425 s^{-1}) et environ 2.5 pour la vitesse de déformation 0.017 s^{-1} . Ceci est probablement à l'origine de la différence dans la déformation à laquelle le durcissement commence pour les deux vitesses de déformation. Cependant, ceci suggère également que ces matériaux se sont partiellement cristallisés avant la rupture.

Ainsi, la cristallisation a probablement apparue mais, sans pouvoir améliorer les propriétés de rupture des échantillons non entaillés; autrement, La vitesse de déformation la plus basse, en favorisant la cristallisation, devrait mener à des contraintes et des déformations à la rupture les plus élevées.

Tableau IV-2: Résultats déduits des essais de traction sur les éprouvettes NR non entaillées

Matériau	v(mm/min)	ε_r (mm/mm)	σ_r (MPa)	E_r (10^7 J/m^3)
NR	10	5,5	4,4	1,0
	250	6,7	5,1	1,3
NRSIAC	10	7,9	22,1	8,1
	250	9,7	26,3	12
NRCB	10	4,5	15,5	3,2
	250	5,4	17,3	4,3

IV- SUIVI DE FISSURATION

IV-1 Les caoutchoucs SBR

Les deux figures IV-8 et IV-9 montrent les courbes contraintes - déformations obtenues avec des échantillons SBR entaillés pour les deux vitesses de déformation examinées. La déformation et la contrainte à la rupture ainsi que la densité d'énergie de déformation à la rupture E_r sont rapportés dans le tableau 3.

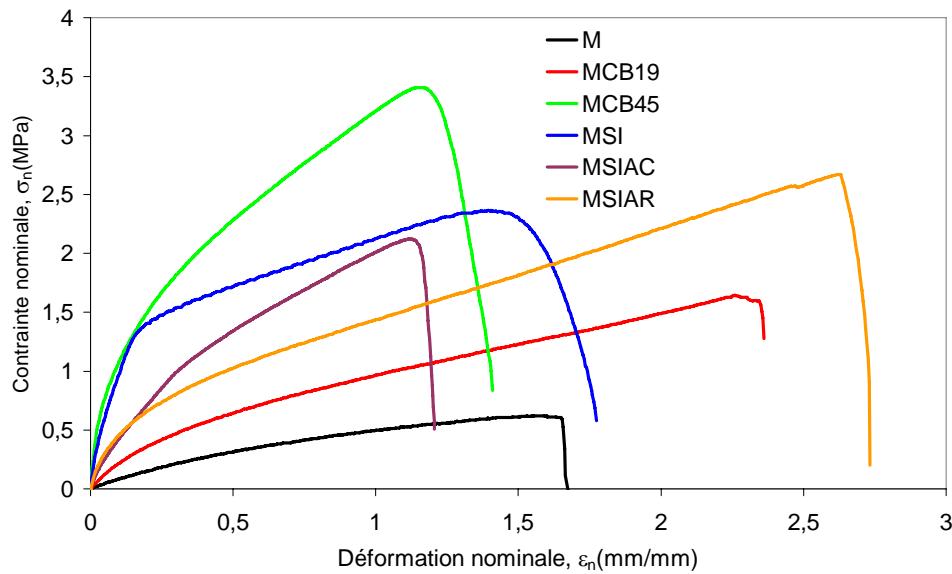


Figure IV-8: Courbes contraintes - déformations des SBR entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.017 \text{ s}^{-1}$)

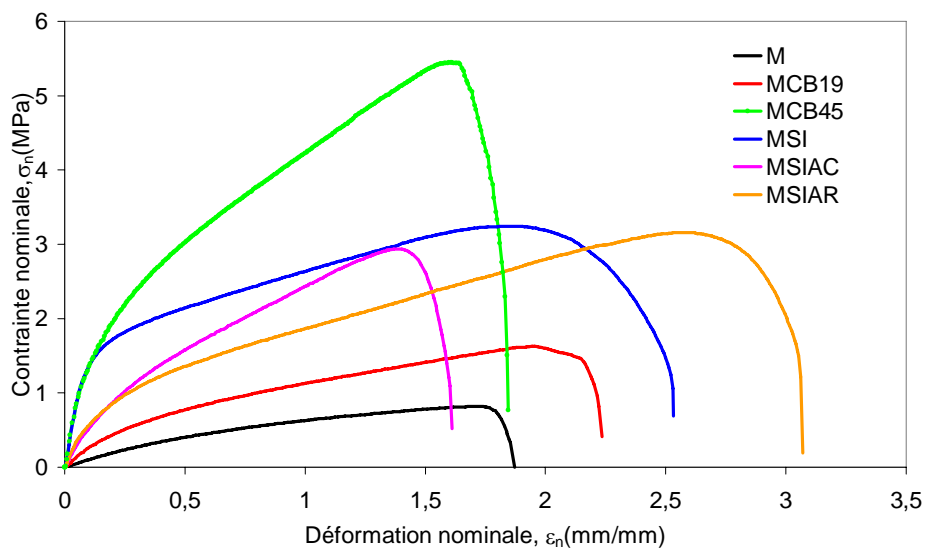


Figure IV-9 : Courbes contraintes - déformations des SBR entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.425 \text{ s}^{-1}$)

Évidemment, la présence d'une entaille dans les échantillons diminue considérablement la déformation et la contrainte à la rupture. Cependant, l'ordre des différents échantillons en terme de leur comportement à la rupture n'est pas changé, pour les deux vitesses de déformation examinées; ceci signifie que l'utilisation de l'échantillon entaillé fournit déjà l'information utile sur le comportement à la rupture de ces échantillons. Cependant, on peut noter que l'influence de l'augmentation de la vitesse de déformation est d'augmenter systématiquement la densité de l'énergie de déformation à la rupture, c.-à-d. la spécificité de MSIAR et de MCB45 ne se tient pas dans le cas des échantillons entaillés.

En effet, l'augmentation de la vitesse de déformation a le même effet sur les matériaux chargés comme déjà observé avec les SBR non chargés. En plus, il semble que la localisation de la déformation induite par la présence de l'entaille favorise les mécanismes de rupture rencontrés dans le cas des matériaux non chargés.

Tableau IV-3 : Résultats déduits des essais de traction sur les éprouvettes SBR entaillées

v : vitesse de déplacement de la traverse,

ϵ_a : déformation à l'initiation de propagation de la fissure,

ϵ'_r : déformation à la rupture,

σ'_r : contrainte à la rupture,

E_1 : densité de l'énergie de déformation à l'initiation de propagation de la fissure,

E_2 : densité de l'énergie de déformation de l'initiation de propagation jusqu'à la rupture finale,

E'_r : densité totale de l'énergie de rupture.

Matériau	v (mm/min)	ϵ_a $\pm 0,1$	ϵ'_r $\pm 0,1$	σ'_r $\pm 0,1$	$E_1(\text{J/m}^3)$ $10^5 \pm 0,5$	$E_2(\text{J/m}^3)$ $10^5 \pm 0,5$	$E'_r(\text{J/m}^3)$ $10^5 \pm 1$	$J_c(\text{J/m}^2)$ 10^3
M	10	1,2	1,6	0,7	3,4	2,6	6,0	3,0
	250	1,0	1,7	0,8	3,4	5,1	8,5	3,4
MCB19	10	0,8	2,4	1,7	4	18,3	22,3	3,9
	250	0,5	2,0	1,6	2,2	17,8	20,0	2,4
MCB45	10	0,5	1,2	3,2	5,5	22,2	27,7	5,6
	250	0,3	1,5	4,8	4,1	49,3	53,4	4,1
MSI	10	0,5	1,4	2,3	5,6	21,2	26,8	5,2
	250	0,3	1,8	3,1	3,0	49,4	52,4	2,0
MSIAC	10	0,3	1,1	2,0	1,9	10,7	12,6	1,9
	250	0,3	1,4	3,0	1,8	26,7	27,5	2,1
MSIAR	10	0,9	2,5	2,5	7,5	31,1	38,6	5,9
	250	0,4	2,6	3,2	2,7	57,2	59,9	2,2

Les images représentées dans les figures IV-10 jusqu'à IV-15 visualisent les modes de propagation de fissures pour les différents échantillons SBR et pour les deux vitesses de déformation examinées. La figure IV-10 montre des images prises au cours de l'essai d'une éprouvette entaillée de la matrice SBR ainsi qu'une image des deux morceaux de l'éprouvette déchirée récupérés à la fin de l'essai et cela pour les deux vitesses de déformation utilisées (**a** : $\dot{\varepsilon} = 0.017 s^{-1}$, **b** : $\dot{\varepsilon} = 0.425 s^{-1}$).

Dans un premier temps l'entaille s'ouvre et prend une forme parabolique. Vers 40% de déformation, on commence à déceler l'amorçage de la propagation. Le front de la fissure se propage, mais l'ouverture de cette dernière reste bien symétrique. En général, la vitesse de propagation est faible et n'accélère que lorsque le ligament devient très petit.

La propagation de fissure continue d'une manière latérale perpendiculairement à la direction de l'étirement et coupe l'éprouvette en deux morceaux parfaitement symétriques. Chaque morceau se rétracte rapidement. Les deux morceaux d'éprouvette s'assemblent parfaitement et montrent que la propagation, vue en configuration initiale était une propagation latérale simple. L'augmentation de la vitesse de déformation ne change pas le mode de propagation observé. La matrice SBR développe toujours une propagation droite simple indépendamment de la vitesse de déformation.

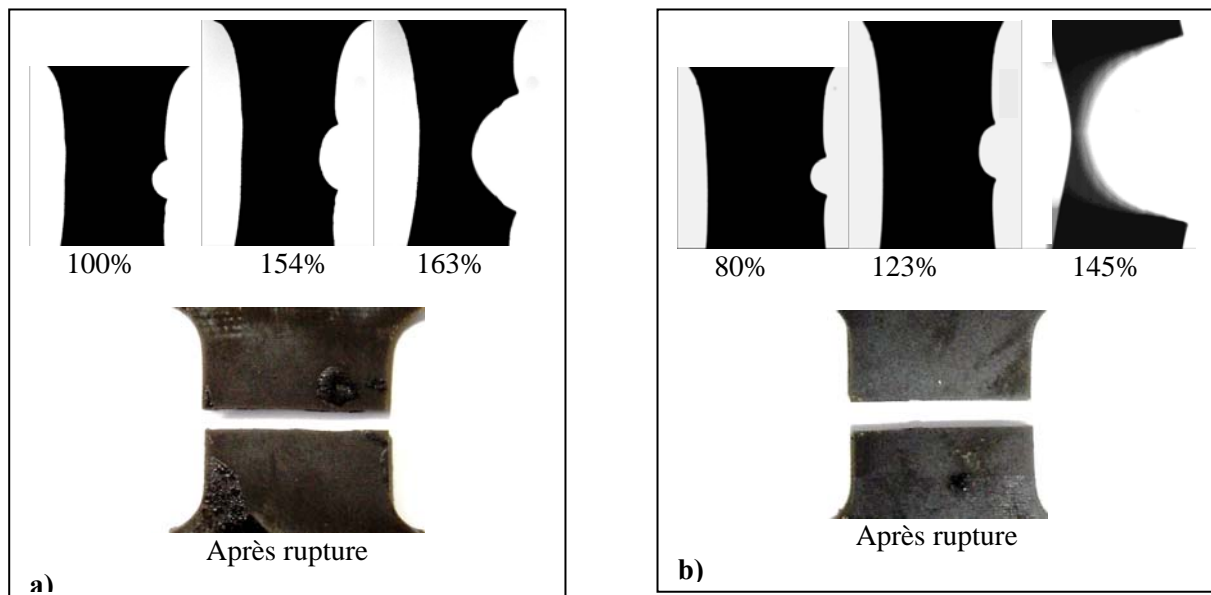


Figure IV-10 : Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR

La présence des charges de noir de carbone modifie considérablement le mode d'initiation et de propagation de fissure dans le matériau. Aux faibles taux de noir de carbone (19 Phr) le mode de propagation de fissure ressemble beaucoup à celui observé pour la matrice SBR seul, malgré le fait qu'une petite irrégularité en fond de fissure commence à apparaître mais cela n'empêche pas le fait que la fissure continue d'une manière droite et symétrique. C'est au taux élevé de noir de carbone (45 Phr) qu'apparaît un changement dans le mode de propagation de fissure (figure IV-12). Au début et pour les faibles taux de déformation, l'entaille s'ouvre et reste pratiquement symétrique jusqu'à environ 75% de la déformation où on observe l'apparition d'une petite irrégularité en fond de fissure mais un peu décalée vers l'une des deux cotés de cette dernière d'où le fond de l'entaille ne reste pas symétrique. L'amorçage de la fissure a lieu à partir de cette irrégularité et le trajet de propagation semble sortir du plan initial de la pré-entaille. La rupture se produit comme précédemment après propagation lente d'une fissure déviée jusqu'au bout du ligament.

Le mode de propagation de fissure dans ce matériau pour une vitesse déformation élevée semble être le même que dans le cas d'un faible vitesse sauf que la déviation de la fissure devient plus accentuée.

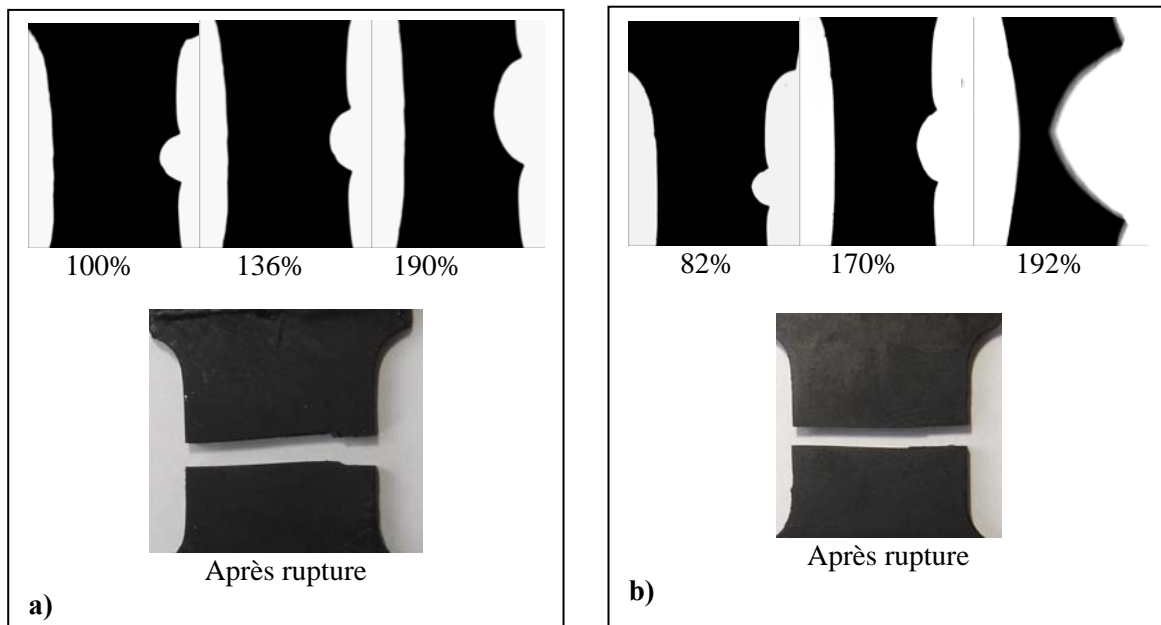


Figure IV-11 : Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 19 phr de noir de carbone (MCB19)

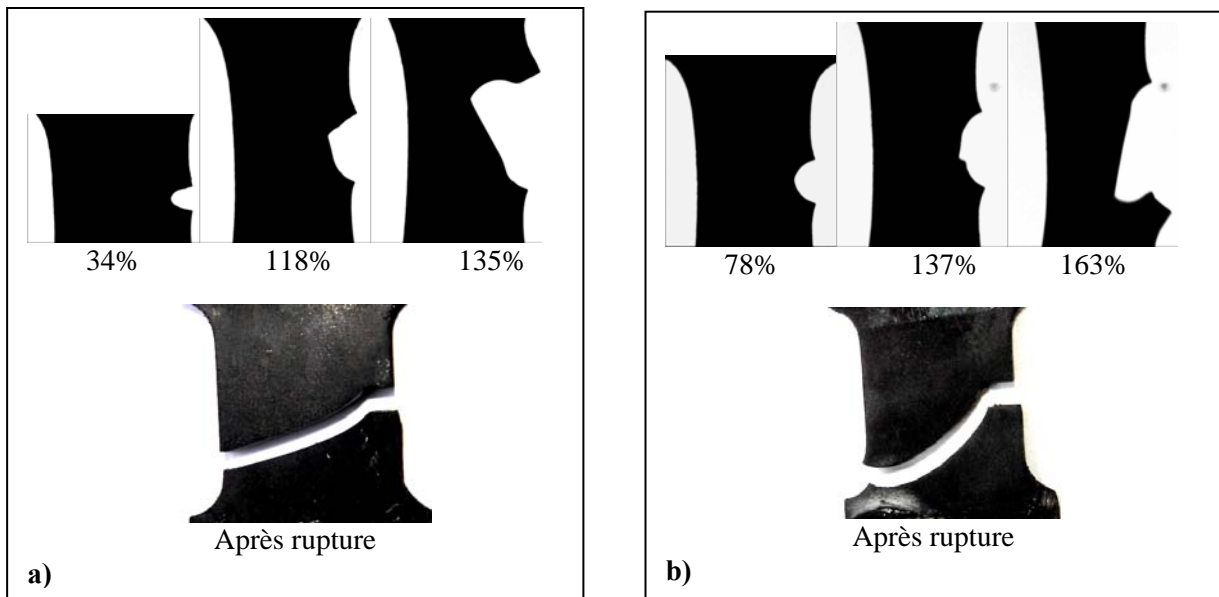


Figure IV-12 : Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 45 phr de noir de carbone (MCB45)

Des modes de propagations similaires à celles observées dans les MCB45 ont été trouvés aussi pour les SBR chargés de silice avec ou sans traitement de surface.

Le SBR chargé de silice non traitée (fig. IV-13) donne une faible déviation de la fissure à faible vitesse de déformation et une déviation beaucoup plus importante quand la vitesse de déformation est élevée. Le mode de propagation et le degré de déviation de la fissure ne change pas lorsque les charges de silice sont traitées par un agent de couplage (fig. IV-14). Par contre la présence d'un agent de recouvrement donne des déviations de fissure beaucoup plus accentuées particulièrement lorsque la vitesse de déformation est importante (fig. IV-15).

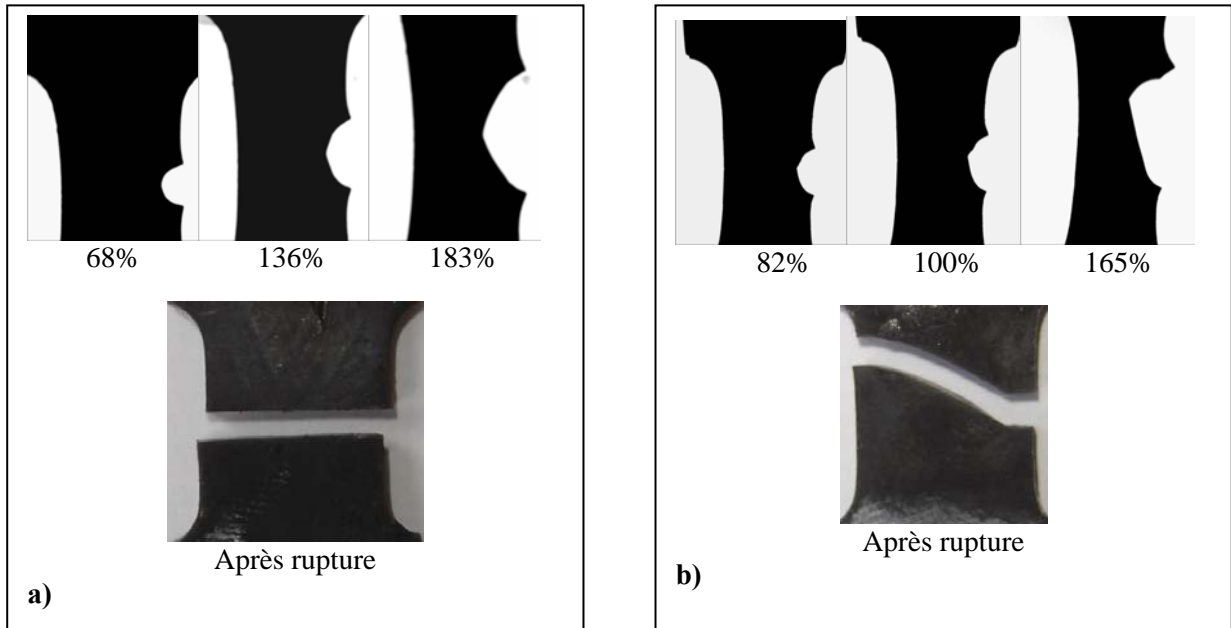


Figure IV-13 : Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 50 Phr de silice non traitée (MSI)

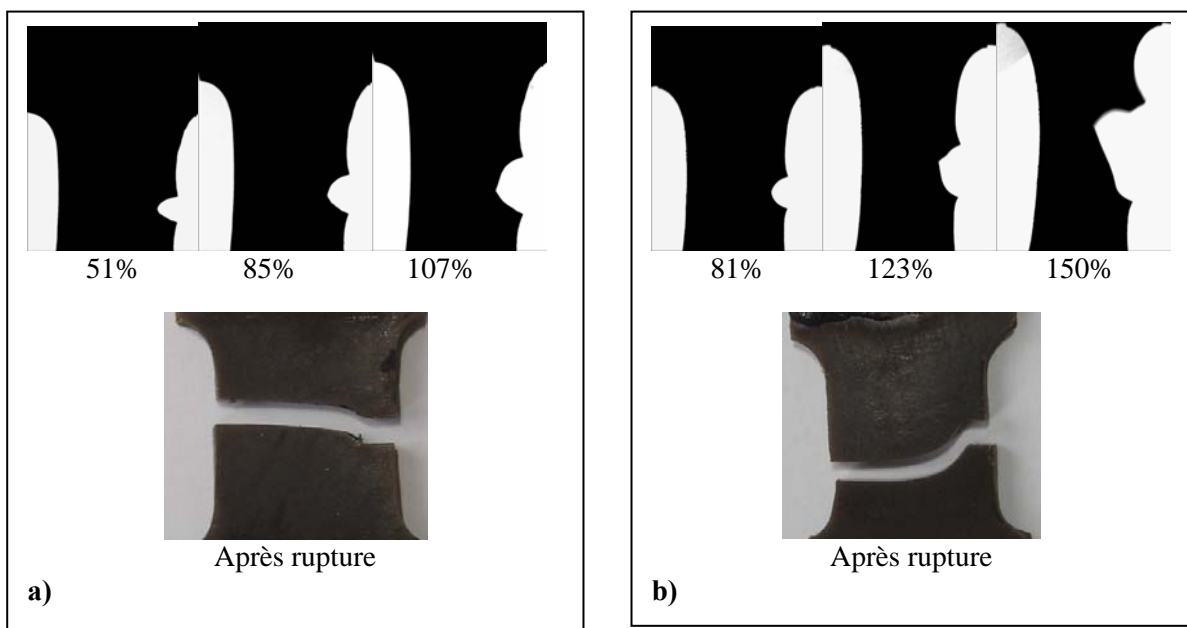


Figure IV-14 : Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 50 Phr de silice traitée par un agent de couplage (MSIAC)

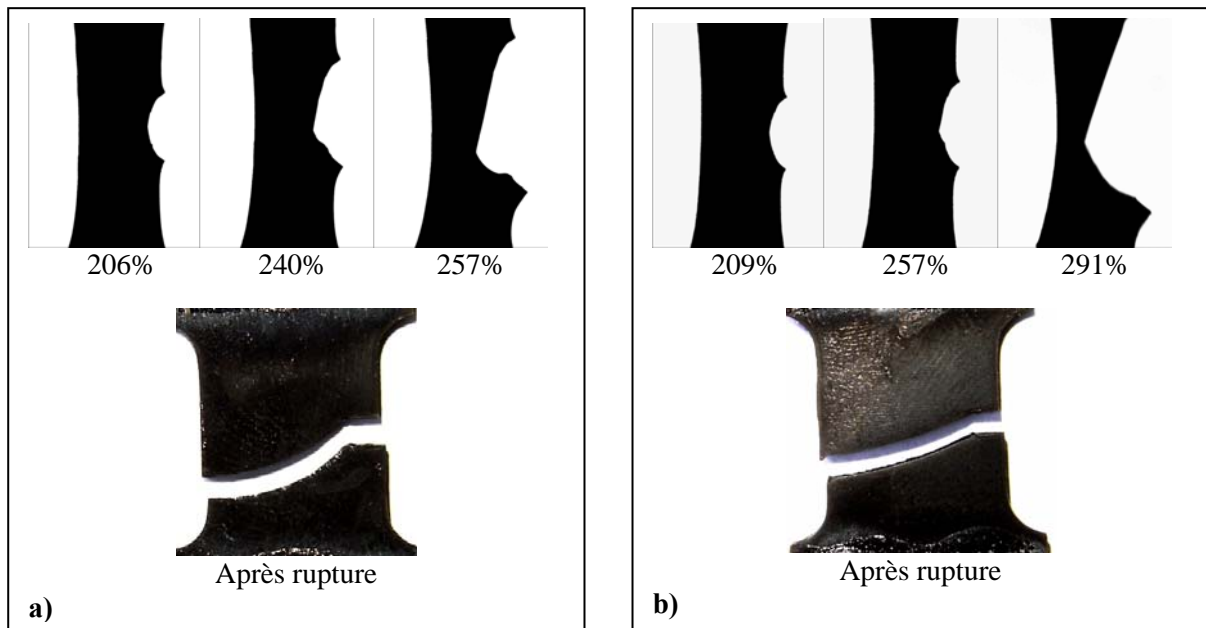


Figure IV-15 : Mode de propagation de fissure dans la matrice SBR chargée de 50 Phr de silice traitée par un agent de recouvrement (MSIAR)

Plusieurs auteurs ont proposé de traiter le processus de rupture d'un point de vue énergétique. L'avantage d'une telle approche réside dans le fait qu'elle n'exige pas la connaissance du champ de contrainte autour de l'entaille. Ainsi, les différents auteurs ont proposé de prolonger le critère de GRIFFITH [39] à la rupture des caoutchoucs et ils ont constaté que la diminution d'énergie potentielle par unité de surface de l'entaille peut demeurer constante pour certains matériaux quand une fissure commence à se propager. Ce point a été abordé en détail dans le deuxième chapitre du manuscrit.

Les valeurs critiques de J_c , définies comme la valeur de l'intégrale J au début de la propagation de fissure, sont rapportées dans le tableau IV-3. Nous avons également rapporté la densité d'énergie de déformation calculée comme étant l'aire sous la courbe contrainte - déformation de l'échantillon entaillé jusqu'à la contrainte à laquelle la fissure commence à se propager (E_1), ainsi que la densité d'énergie de déformation (E_2) calculée comme étant l'aire au dessous de la courbe contrainte - déformation calculée entre la contrainte du début de propagation jusqu'à la rupture finale.

La valeur de J_c du SBR chargé de silice non traitée (MSI) est environ 3000 J/m^2 et reste presque constante avec la vitesse de déformation. Ainsi, dans le cas du SBR non chargé, la différence dans la valeur de la contrainte et de la déformation à la rupture pour différentes vitesses de déformation est liée beaucoup plus à la propagation de fissure qu'à son initiation.

La valeur la plus basse de J_c est trouvée pour les charges de silice traitées par un agent de couplage (MSIAC). Ceci suggère que l'amorçage de la fissure est favorisé par la présence des charges quand il y'a une forte interaction à l'interface charge - matrice.

Réciproquement, quand les forces d'interaction charge - matrice sont plus faibles, comme dans le cas de silice non traitée (MSI) ou encore dans le cas d'un traitement par un agent de recouvrement (MSIAR), les valeurs de J_c à faible déformation sont plus importantes.

En outre, une augmentation du taux de déformation mène à une diminution forte de J_c qui devient plus bas que celle du MSI et tend vers les valeurs de J_c de MSIAC. Ainsi J_c semble être lié aux processus de dissipation d'énergie induits par la présence des charges: plus le mécanisme de relaxation est favorisé à l'interface, plus la valeur de J_c est grande. Notant qu'il n'y a pas une grande différence entre l'échantillon chargé de noir de carbone et celui chargé de silice sauf que les valeurs de J_c du MCB45 montre une sensibilité inférieure à la vitesse de déformation que celles du matériau chargé de silice (MSI et MSIAR).

E_1 représente la densité d'énergie de déformation stockée et absorbée avant le début de la propagation de fissure. Par la suite, une telle valeur mène au même commentaire que la valeur de J_c : la valeur la plus basse est obtenue pour MSIAC, dans ce cas, E_1 est nettement indépendante de la vitesse de déformation. Les autres échantillons donnent des valeurs plus élevées, particulièrement le MSIAR et le MCB45. Ces résultats ont été prévus puisque J_c et E_1 sont les deux liés à l'énergie nécessaire pour que la fissure commence à se propager.

D'autre part, E_2 est la densité d'énergie de déformation nécessaire pour faire propager une fissure jusqu'à la rupture catastrophique de l'échantillon. Les résultats montrent que plus la vitesse de traction est importante, plus l'énergie nécessaire pour la propagation d'une fissure est importante. Dans le cas de la matrice non chargée, comme le montre le tableau 3, la valeur de E_2 est très petite. Etant donné l'incertitude de mesure, l'influence de la vitesse de déformation n'est pas claire. L'addition d'un faible taux de noir de carbone (MCB19) augmente la valeur de E_2 , avec l'apparition d'une faible influence de la vitesse de déformation. Quand la quantité de noir de carbone ou de silice est plus grande on obtient des valeurs de E_2 beaucoup plus élevées, avec une sensibilité beaucoup plus importante à la vitesse de déformation. C'est compatible aux observations de déviation de fissure déjà mentionnée, la valeur de E_2 la plus élevée est obtenue avec les matériaux qui ont développé la plus grande déviation de fissure (MCB45 et MSIAR). En plus, pour les matériaux chargés de 45 ou de 50 Phr, l'augmentation de la vitesse de déformation mène à une augmentation de E_2 et à une déviation plus importante. Ainsi, comme prévu, E_2 est fortement lié à la déviation de fissure, la valeur la plus importante étant obtenue avec les échantillons MSIAR.

Notons également, pour maintenir ceci, qu'avec les échantillons MSIAR, E_2 augmente, alors que J_c diminue pour une augmentation de la vitesse de déformation: ce dernier indique que plus la vitesse de déformation est élevée, plus l'initiation de la propagation de fissure devient facile, cependant il devient plus difficile d'atteindre la rupture finale de l'échantillon.

On assume que l'initiation de la propagation est favorisée quand le matériau a moins de temps pour relaxer la croissance rapide de la concentration de contrainte en fond de fissure; cependant moins de relaxation mène à une distribution de contrainte dans le matériau moins homogène d'autres termes à une anisotropie de contrainte plus importante et donc à une déviation plus grande. Ainsi, l'introduction des charges peut aggraver ces effets, en favorisant des mécanismes de relaxation, ces mécanismes comprenant la réorganisation de la microstructure des charges, et des processus d'endommagement tels que la décohésion ou la cavitation. Cependant, l'utilisation d'un agent de couplage renforce les interactions charge - matrice et permet donc, d'empêcher les mécanismes de relaxation.

IV-2: Les caoutchoucs NR

Les deux figures IV-16 et IV-17 montrent la variation des contraintes nominales avec les déformations nominales des caoutchoucs NR testés et pour les deux vitesses de déformations examinées (0.017 s^{-1} et 0.425 s^{-1}). Les courbes se situent dans le même classement que dans le cas des éprouvettes non entaillées avec le même effet des charges sur les paramètres à la rupture.

Quand l'échantillon est entaillé, l'influence de la vitesse de déformation est inversée en comparaison avec le cas des échantillons non entaillés: une faible vitesse de déformation mène à un allongement à la rupture plus élevée. La contrainte à la rupture de l'échantillon entaillé étiré à 0.017 s^{-1} est encore plus élevée que celle de l'échantillon non entaillé (ref. figures IV-6, IV-7 et Tableau IV-2). En raison de la présence d'entaille, la localisation de contrainte se produit en fond de fissure. Ceci favorise la cristallisation, qui devient assez importante pour contrôler le comportement à la rupture du matériau.

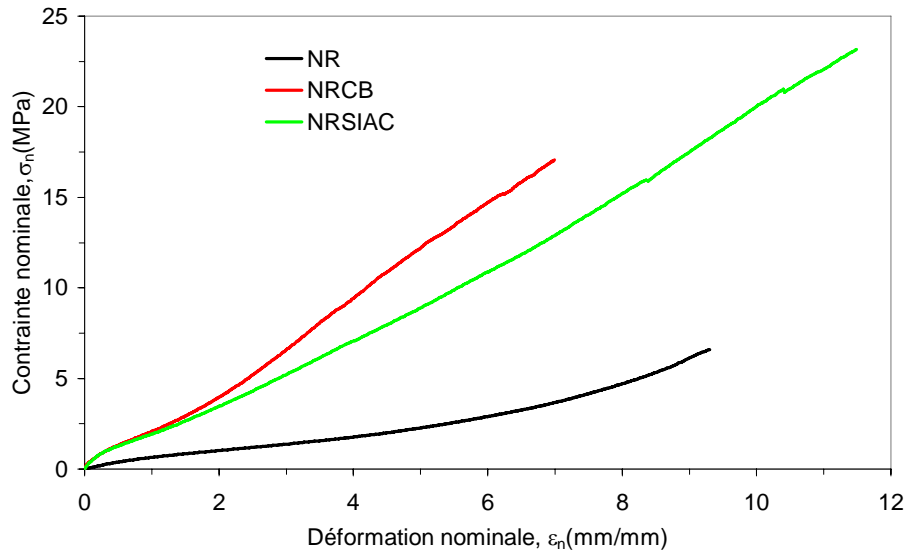


Figure IV-16 : Courbes contraintes -déformations des NR entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.017 \text{ s}^{-1}$)

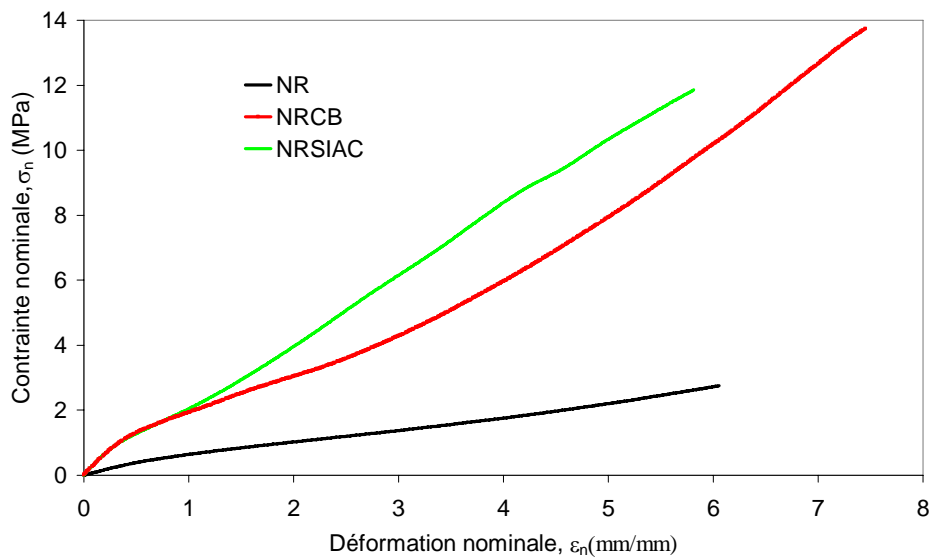


Figure IV-17 : Courbes contraintes -déformations des NR entaillés ($\dot{\epsilon} = 0.425 \text{ s}^{-1}$)

Tableau IV-4: Résultats déduits des essais de traction sur des échantillons NR entaillés

Matériau	v (mm/min)	$\varepsilon_a \pm 0,1$	$\varepsilon_r' \pm 0,1$	$\sigma_r' \pm 0,1$	$E_r (10^5 \text{ J/m}^3)$ $\pm 0,5$	$E_2 (10^5 \text{ J/m}^3)$ $\pm 0,5$	E_r' (10^5 J/m^3)	J_c (10^3 J/m^2)
NR	10	3,7	9,3	6,7	29,6	167	197	23,7
	250	2,5	5,1	2,9	17,3	46,2	63	12,2
NRSIAC	10	1,6	11,0	22,4	23,8	973	997	22,0
	250	1,3	6,3	13,2	16,5	363	379	16,7
NRCB	10	1,4	7,0	17,1	18,1	480	498	19,1
	250	1,2	6,2	13,6	15,6	306	322	15,2

Les images de la figure IV-18 montrent le mode de propagation de fissure dans la matrice NR prises à intervalles de temps réguliers au cours de l'essai pour une vitesse de déformation de 0.017 s^{-1} . Dans ce cas la fissure ne commence pas à se propager à faible déformation.

Au début, comme dans le cas des SBR non chargés, l'entaille s'ouvre et prend une forme parabolique, en augmentant la déformation l'entaille continue à s'ouvrir sans se propager.

La propagation ne commence à avoir lieu qu'à une déformation élevée (200% ou plus) et le fond de l'entaille prend une forme triangulaire au début de la propagation puis soudainement la propagation catastrophique prend lieu et coupe rapidement l'éprouvette en deux parties symétriques. Aucun effet de la vitesse n'est observé pour la matrice NR. La fissure se propage toujours d'une manière droite simple pour les deux vitesses de traction qu'on a utilisé et la rupture et l'amorçage de la fissure n'a lieu qu'à des taux de déformation élevés.

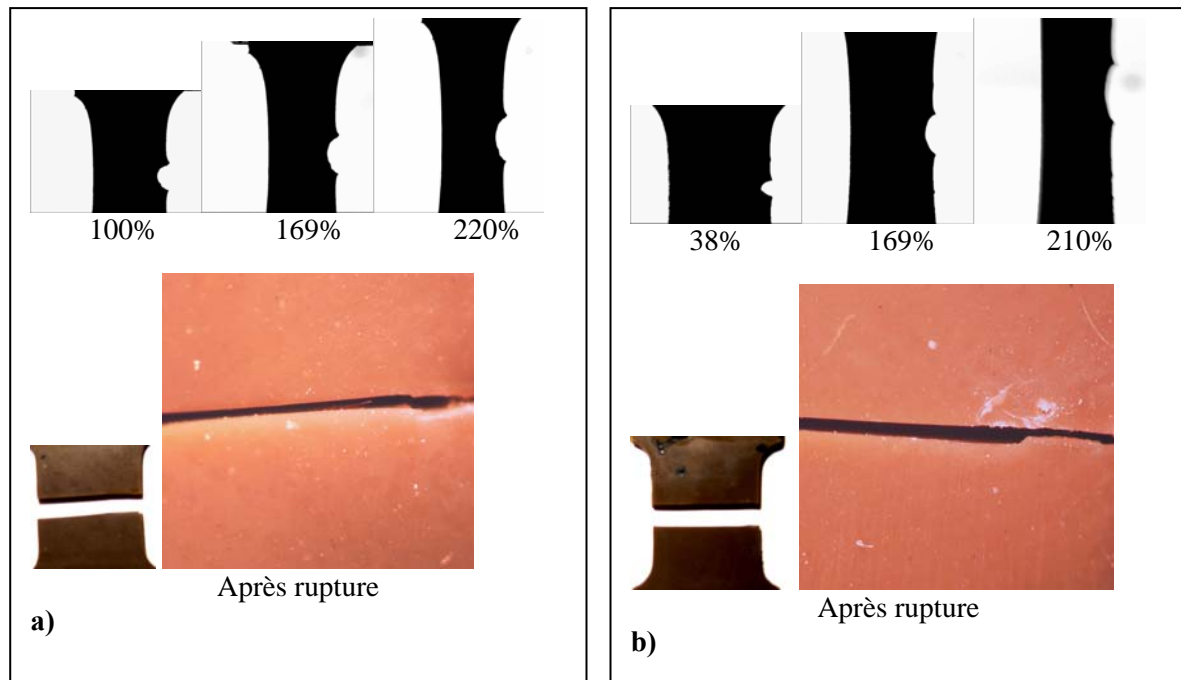


Figure IV-18 : Mode de propagation de fissure dans la matrice NR non chargée (NR)

Les images de la figure IV-19 montrent une éprouvette entaillée de NR chargé avec 45 Phr de noir de carbone (NRCB) en cours de déformation tirée à une vitesse de 0.017 s^{-1} .

Ce mode de propagation est le plus spectaculaire. Au faible déformation l'entaille s'ouvre et prend une forme parabolique puis il semble apparaître une zone plate en fond de fissure, puis vers environ 270% de déformation deux bourrelets de matière commence à se relâchés de part et d'autre du front plat. Ces bourrelets se développent lentement dans la direction de la plus grande déformation macroscopique donnant naissance à deux petites fissures longitudinales développées de part et d'autre du fond de l'entaille comme le montre l'image de l'éprouvette déchirée prise sous microscope optique. Les propagations longitudinales changent la géométrie du fond de l'entaille et produisent une réduction de la concentration de contrainte. Puis vers 530% de déformation, une deuxième génération de fissures longitudinales commence à apparaître de nouveau de part et d'autre du fond de l'entaille.

Puis rapidement une troisième génération commence à apparaître mais cette dernière tourne rapidement et se propage d'une manière déviée à travers l'échantillon. Ces petites fissures branchées sur le fond de l'entaille sont appelées des moustaches ou «Knotty tearing» à cause de leur forme en configuration non déformée. En grande vitesse le mode de propagation est toujours en moustaches mais l'effet de la vitesse est présent en observant le nombre et la taille des propagations longitudinales en configuration non déformée.

L'observation des images de l'éprouvette tirée à la vitesse 0.425 s^{-1} en cours de déformation montre l'apparition de la première génération de moustaches vers environ 330% mais ces propagations longitudinales s'arrêtent rapidement et restent trop petites devant celles observées aux petites vitesses. Une deuxième génération de moustaches commence à apparaître vers 500% de la déformation et donne rapidement la rupture catastrophique de l'échantillon.

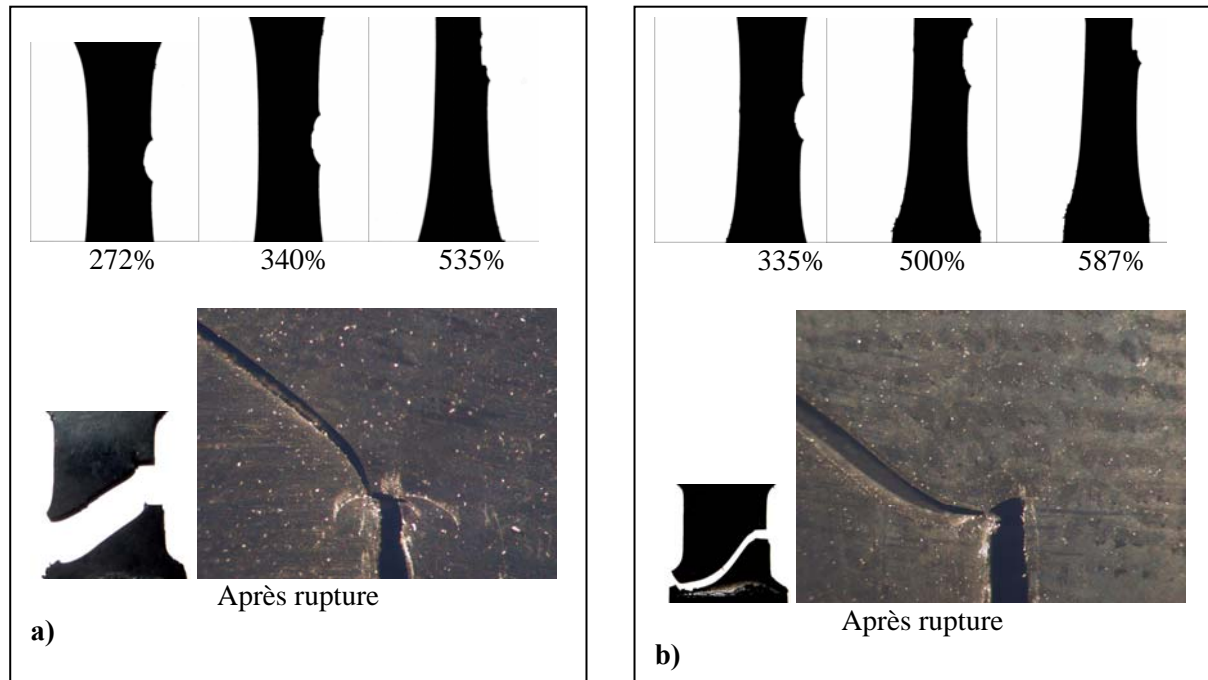


Figure IV-19 : Mode de propagation de fissure dans la matrice NR chargée de 45 phr de noir de carbone (NRCB)

Sur la figure IV-20 on montre le mode de déformation et de propagation de fissure dans une éprouvette entaillée de NR chargé de 50 phr de silice traitée par un agent de couplage pour une vitesse de traction de 0.017 s^{-1} . Ici le mode de propagation en moustaches est plus accentué que dans le cas des charges de noir de carbone. Les premiers bourrelets de matière apparaissent vers environ 330% de la déformation et se développent en deux fissures longitudinales plus grandes que celle observées dans le cas des charges de noir de carbone à la même vitesse. La deuxième génération de moustaches commence à se développer lorsque le taux de déformation atteint une valeur de 500%, mais la taille de ces fissures est petite par rapport à la précédente. Une troisième génération naît vers un taux de déformation de 670%. L'une des dernières fissures longitudinales continue son chemin longitudinalement et un grand morceau de la matière se relâche jusqu'à la tête de l'éprouvette.

Le fond de l'entaille prend une forme plate sur une longue distance. La dernière génération de moustaches qui commence à avoir lieu lorsque le taux de déformation atteint une valeur approximativement égale à 930%. C'est cette dernière propagation qui va donner la rupture catastrophique de l'échantillon. L'augmentation de la vitesse de traction va avoir le même effet sur le mode de propagation de fissure que dans le cas où le matériau est chargé avec du noir de carbone mais il faut noter que la propagation en moustaches est bien observée dans le cas de la silice avec un nombre et une taille plus importante aussi bien aux petites qu'aux grandes vitesses.

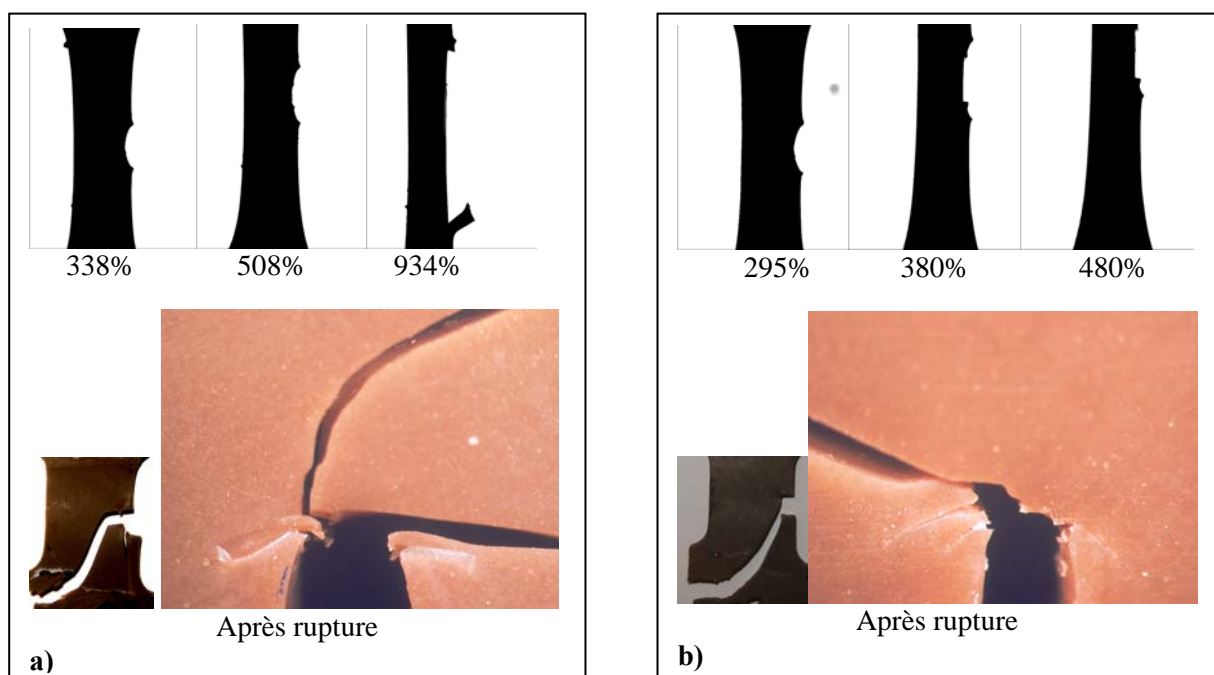


Figure IV-20 : Mode de propagation de fissure dans la matrice NR chargée de silice (NRSIAC))

Les valeurs de J_c du NR calculées pour les deux vitesses de déformation sont plus grandes que celles calculées pour les SBR. Comme prévu, l'augmentation de la vitesse de déformation mène à une diminution de la valeur de J_c . Ainsi, le déclenchement d'une fissure devient plus difficile à faible vitesse de déformation, quand le matériau a suffisamment de temps pour se cristalliser, et il devient donc plus résistant à la rupture. On observe des faibles rotations de fissure à une vitesse de déformation égale à 0.425 s^{-1} , alors qu'à 0.017 s^{-1} , on peut noter des déviations beaucoup plus importantes et une dissymétrie évidente sur l'échantillon entaillé cassé. C'est compatible aux valeurs de E_2 rapportées dans le tableau IV-4: la valeur la plus élevée est trouvée à faible vitesse de déformation, quand le chemin de la fissure est plus

tortueux. Notons que les valeurs de E_2 sont au moins dix fois plus élevées que celles mesurées dans le cas des matériaux SBR: ceci montre clairement l'importance des mécanismes de cristallisation sous contrainte dans le comportement à la rupture des échantillons entaillés.

Comme prévu, l'introduction des charges renforce considérablement le matériau NR (ref. figures IV-16 et IV-17). Comme déjà montré sur les courbes contrainte - déformation obtenues avec des échantillons non entaillés, le niveau de contrainte est beaucoup plus élevé, quelque soit la vitesse de déformation. L'introduction des charges avec presque la même fraction volumique montre que les deux types de charges donnent le même renforcement à une déformation inférieure à 2. Au-dessus de cette valeur de déformation, les échantillons chargés de noir de carbone montrent un durcissement plus élevé que ceux chargés de silice, avec des propriétés à la rupture moins bonnes. En outre, l'effet de la vitesse de déformation dans le comportement à la rupture des échantillons non entaillés n'est pas modifié par l'introduction des charges: une déformation et une contrainte à la rupture plus élevées sont obtenues à la vitesse de déformation la plus élevée. Néanmoins, il est connu que ces matériaux commencent à se cristalliser à une déformation autour de 2.5 lorsqu'ils sont testés à une vitesse de déformation de $6.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [72 - 74].

Vu que le taux de déformation dans cette étude est plus élevé, le début de la cristallisation devrait se produire à une contrainte très inférieure à la contrainte à la rupture des échantillons, et le contenu en cristallite devrait être significatif avant la rupture de l'échantillon.

Ainsi, comme pour les échantillons du SBR non entaillés, on peut supposer que le processus de cristallisation, bien que son occurrence, n'est pas le phénomène principal qui contrôle la rupture des échantillons non entaillés (même si la cristallisation a probablement un impact sur la résistance à l'initiation de la propagation d'une fissure).

Réciproquement, pour les échantillons entaillés (ref. fig. IV-16 et IV-17), comme on l'a vu précédemment avec les NR non chargés, la diminution de la vitesse de déformation mène à une amélioration des propriétés à la rupture des matériaux chargés. Ceci suggère fortement l'intervention du processus cinétique de la cristallisation. Ainsi, la localisation de contrainte induite par la présence de l'entaille favorise la cristallisation en fond de fissure, qui rend le processus de la propagation de fissure encore plus difficile. Ce phénomène permet une forte amélioration du comportement à la rupture d'où la déformation et la contrainte à la rupture des échantillons entaillés sont plus élevées que celle mesurées pour les échantillons non entaillés.

D'autre part, comme observé pour les échantillons non entaillés, le matériau chargé de silice a de meilleures propriétés à la rupture que celui chargé avec du noir de carbone. Ceci peut être attribué à un déclenchement plus difficile de la propagation. L'introduction des charges de noir de carbone ou de silice mène à une valeur de J_c proche de celle calculée pour les NR. Ainsi, comme pour le NR non chargé, l'amorçage d'une fissure est favorisé à une vitesse de déformation élevée, parce que le processus de cristallisation a moins de temps pour se produire. Les valeurs proches obtenues pour MSIAC et MCB45 peuvent être expliquées par le taux très semblable de cristallisation des deux matériaux [12 - 14].

La différence principale entre ces deux matériaux est dans leur valeur de E_2 . Pour les deux types de charges, on obtient une forte augmentation de la valeur de E_2 comparée à celle obtenue pour le NR non chargé, E_2 est également sensible à la vitesse de déformation, particulièrement dans le cas du NR chargé de silice (NRSIAC). Une explication de ce phénomène est difficile; sauf que l'interface charge - matrice du NRSIAC, à cause de l'utilisation de l'agent de couplage, est plus faible que celle du NR chargé de noir de carbone (NRCB): ceci peut être justifié par les courbes de contrainte - déformation des matériaux non entaillés, qui montrent un durcissement plus faible pour une déformation au-dessus de 3 dans le cas du NRSIAC. À ce niveau de déformation, la décohésion charge - matrice favoriserait la formation d'un vide qui, avec la combinaison de la cristallisation, provoque la déviation de la fissure et la dissipation de l'énergie. Une vitesse de déformation plus élevée mènerait à une décohésion moins rapide, et donc la différence entre le NRCB et le NRSIAC devient faible. Les observations des modes de fissuration sont compatibles aux valeurs de E_2 calculées.

Pour les deux matériaux chargés (NRCB et NRSIAC) et pour les deux vitesses de déformation, on a obtenu une forte déviation de la fissure. Ce processus augmente fortement l'énergie nécessaire pour la rupture du matériau, comme l'indique les valeurs de E_2 .

V-DEMULLINISATION DES MATÉRIAUX ET SUIVI DE FISSURATION

Comme on l'a déjà expliqué dans le premier chapitre, les élastomères chargés ont une particularité dans leur comportement sous traction qui est la modification de la courbe de traction au moins lors des quatre premiers cycles de tractions.

Lors de la première traction on obtient la plus grande des courbes (phénomène irréversible car lors du premier cycle de nombreuses chaînes ou liaisons se rompent). La seconde traction montre une force nettement plus réduite.

A partir de la 4^{ème} traction les courbes sont superposées les unes aux autres. Les courbes de traction entre première et deuxième étirage, font apparaître une différence entre la surface de l'hystérèse. La différence d'aire entre les deux courbes, qui correspond à la modification du matériau, est hystérésis de Mullins (l'hystérésis est le travail perdu représenté par l'aire de surface entre les courbes à la charge et à la décharge d'un cycle contrainte - déformation). L'aire entre la courbe de deuxième traction et la courbe de deuxième rétraction évolue peu lors des cycles suivants (Elle se stabilise le plus souvent après le 4^{ème} cycle). Tous les caoutchoucs subissent le phénomène d'hystérésis, mais les caoutchoucs chargés présentent en plus l'effet Mullins qui se traduit par une perte additionnelle d'énergie utilisée pour détruire la structure de la charge lorsque le matériau est soumis à une force extérieure.

L'abaissement de la contrainte subie au cours des toutes premières tractions a suscité de nombreux travaux et diverses controverses parmi les théoriciens des polymères. Les premières explications théoriques vinrent de MULLINS [85] qui le premier montra que cet adoucissement n'était réellement démontrable que sur les élastomères chargés. De nombreuses études suivirent, toutes basées sur la prise en compte des interactions charge-matrice.

Suite aux premiers travaux de MULLINS, MULLINS et TOBIN [84, 85] proposent une explication de ce phénomène en voyant le matériau comme un milieu hétérogène biphasé constitué d'une phase molle (la matrice) et de phases dures (les charges). L'accommodation de la déformation est alors principalement assurée par la phase molle. La phase dure peut cependant être rompue sous l'action de la contrainte.

BUECHE [81 - 83] attribua le phénomène d'adoucissement à un mécanisme de rupture de chaînes entre charges adjacentes. Dans son modèle, la rupture d'une chaîne intervient au moment où la distance entre deux charges atteint l'extension limite de celle-ci. La distribution des longueurs de chaînes est telle qu'il existe des ruptures de chaînes à tout niveau d'élongation.

L'effet mullins peut donc avoir un effet considérable sur le mode de propagation des fissures dans les élastomères chargés particulièrement dans les SBR où la cristallisation sous contrainte n'intervient pas. Pour cela nous avons pensé à effectuer une dénullinisation des matériaux et voir si cela peut avoir une influence sur les modes de propagation de fissure déjà observés.

Les échantillons non entaillés sont soumis à une histoire de déformation uni-axiale quasi-statique. Le matériau vierge de toute déformation est d'abord étiré jusqu'à une certaine

déformation dont la valeur est choisie de manière que le début de la propagation de fissure dans le même échantillon entaillé ne peut pas avoir lieu.

Chaque essai consiste à effectuer un chargement cyclique (5 cycles) sur un échantillon non entaillé à une vitesse de déformation égale à 0.017 s^{-1} puis on introduit l'entaille dans l'échantillon et on réalise l'essai de traction jusqu'à la rupture à une vitesse de 0.425 s^{-1} .

Les essais réalisés sur les SBR non ou faiblement chargés (non présentés dans le manuscrit) montrent peu de dissipation cyclique et une faible déformation rémanente. La faible dissipation peut y être attribuée seulement à la viscoélasticité due à l'écoulement des chaînes. Le cycle stabilisé est atteint dès le deuxième cycle et présente peu de dissipation.

La figure IV-21 montre les courbes de charge et de décharge récupérées lors des 5 cycles effectués sur le SBR chargé de 45 Phr de noir de carbone. Ces courbes montrent la présence de l'effet Mullins habituellement rencontré pour cette classe de matériaux élastomères chargés. La forme du premier cycle de chargement est significativement différente de celle des cycles suivants. Le comportement du matériau lors de la première déformation ne se reproduit pas parfaitement lors de la seconde déformation et ceci peut être constaté durant les quatre premiers cycles de traction.

On observe une diminution de la charge nécessaire pour obtenir la même élongation ainsi qu'une diminution dans le module élastique. Ce phénomène plus ou moins réversible, connu sous le nom d'adoucissement sous contrainte "stress-softening". Les courbes charge et décharge du quatrième et du cinquième cycle sont presque confondues ce qui correspond à une stabilisation du comportement.

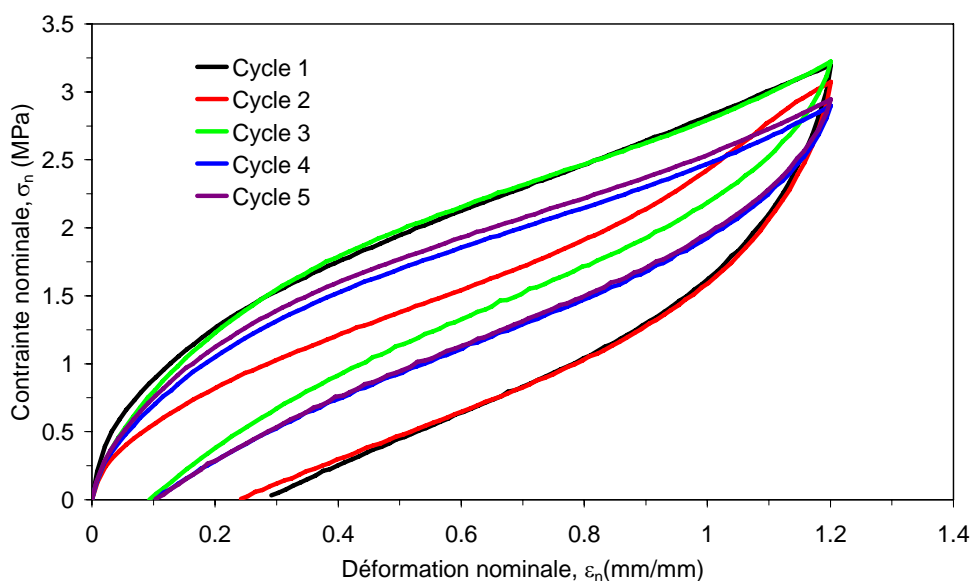


Figure IV-21 : Courbe de chargement cyclique d'un SBR chargé de 45 Phr de noir de carbone (MCB45)

Ce genre d'essai permet de modifier la microstructure du matériau chargé (rupture des chaînes macromoléculaire, rupture des agglomérats de charges endommagement des interactions charge- matrice, ...). Une fois la microstructure du matériau se trouve modifiée on réalise l'entaille de 2 mm de longueur sur l'échantillon et on tire à une vitesse de déformation égale à 0.425 s^{-1} jusqu'à la rupture.

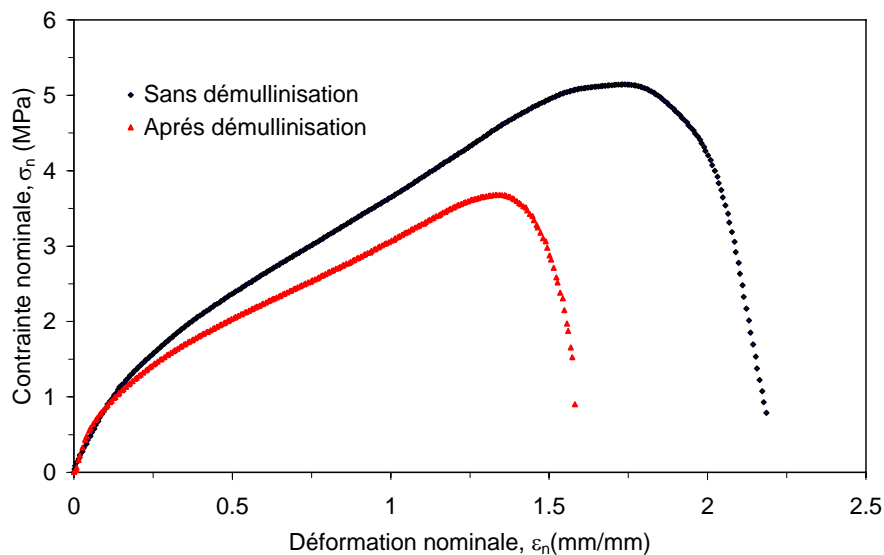


Figure IV-22 : Comparaison des courbes contrainte- déformation du MCB45 entaillé avec et sans démullinisation

La comparaison des courbes contraintes- déformation récupérées pour un MCB45 entaillé directement et tiré jusqu'à la rupture (ref. fig. IV-9) et un même matériau qui a été démullinisé avant de l'entaillé (Les deux échantillons sont tirés à la même vitesse de déformation), montre une diminution considérable dans la résistance à la rupture du matériau. La déformation à la rupture chute de 2 à 1.5 alors que la contrainte à la rupture passe de 5 à 3.6. Ce changement dans le comportement du matériau est dû certainement au changement qu'on a déjà effectué au niveau de la microstructure du matériau d'où il devient moins résistant.

Les images enregistrées au cours de l'essai de traction réalisé sur l'échantillon entaillé après son chargement cyclique, montrent bien un grand changement dans son comportement à la rupture ainsi que dans le mode d'amorçage et de propagation de fissure. La fissure qui s'est propagée d'une manière nettement déviée (fig IV-12) elle prend un chemin droit dans ce dernier cas (fig. IV-23) et elle ressemble même à ce qu'on a déjà obtenu dans le cas d'un matériau non chargé. L'entaille s'ouvre puis rapidement elle commence à se propager d'une manière droite et coupe le matériau en deux morceaux plus ou moins symétriques.

Cela confirme que la présence des charges dans le matériau modifie considérablement son comportement à la rupture à cause des interactions charges- matrice ainsi que les interactions charges- charges. Le matériau devient alors encore plus résistant et la fissure prend un chemin dévié. Mais, si la microstructure du matériau se trouve modifiée par un processus d'endommagement (décohésion, cavitation, rupture des agglomérats,...), le matériau devient moins résistant et son comportement peut être même proche au comportement d'un matériau pure.

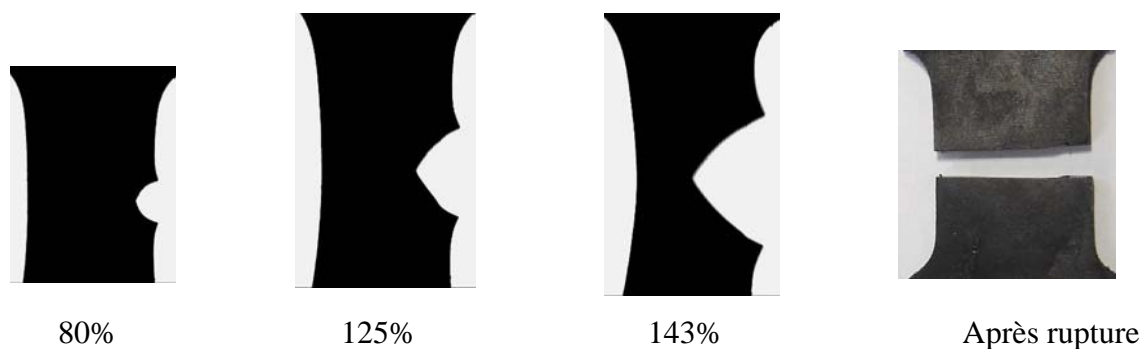


Figure IV-23 : Mode de propagation de fissure dans le MCB45 après sa démullinisation

Sur la figure IV-24, on montre les courbes du chargement cyclique d'un SBR chargé de silice non traitée. Comme précédemment on observe une stabilisation du comportement dès le quatrième cycle et une forte hystérèse. La comparaison de la courbe contrainte - déformation de l'échantillon entaillée après son chargement cyclique avec celle obtenu pour le même matériau vierge de toute charge (fig.IV-25) nous permet de dire que le comportement à la rupture du matériau n'a pas beaucoup changé en terme de contrainte et de déformation à la rupture sauf qu'une diminution significative dans le module élastique peut être observée.

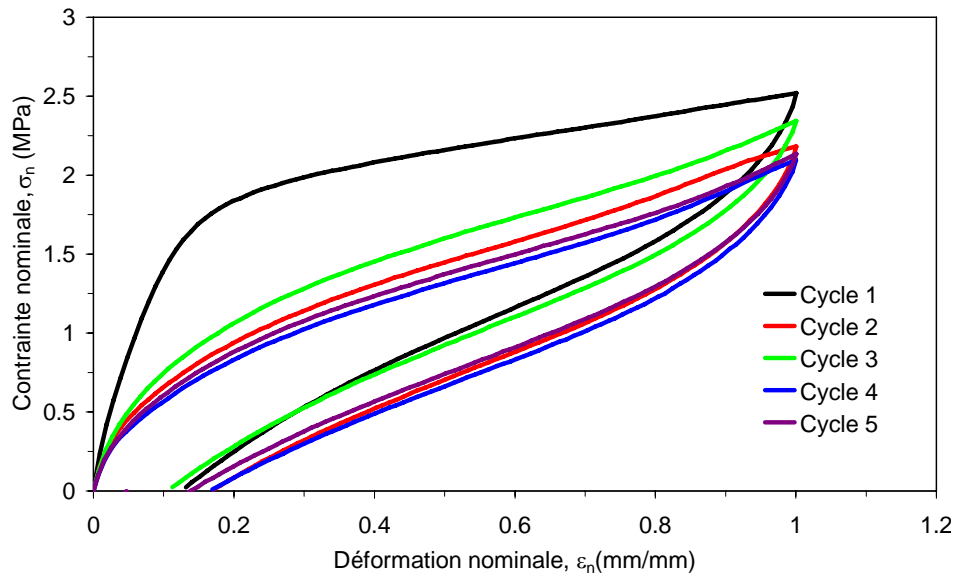


Figure IV-24 : Courbe de chargement cyclique d'un SBR chargé de silice non traité (MSI)

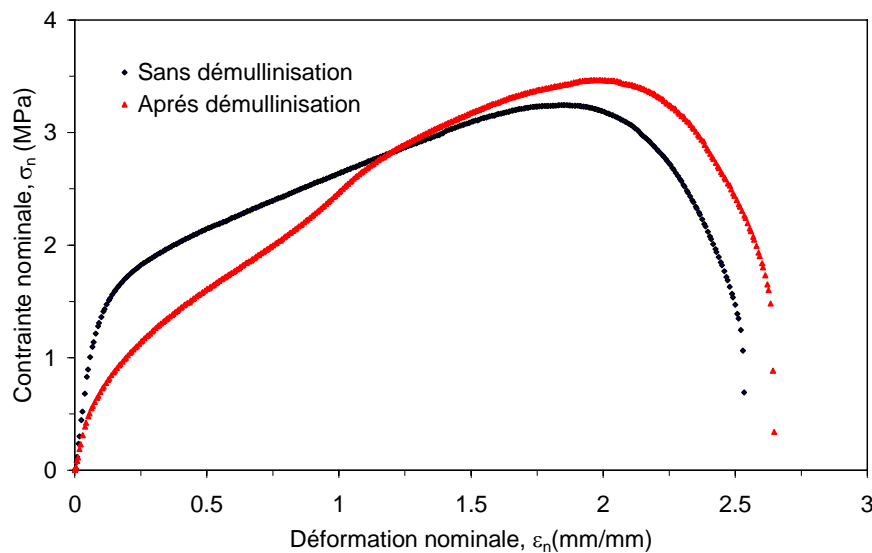


Figure IV-25 : Comparaison des courbes contrainte- déformation du MSI entaillé avec et sans démullinisation

La comparaison des images de la figure IV-26 à celles de la figure IV-13 montre qu'il n'a pas un grand changement dans le mode de propagation de fissure dans le matériau. La fissure prend toujours un chemin dévié. Vu que la surface des charges de silice est non traité alors les interactions charges- matrices sont négligeables et un chargement cyclique préalable ne va pas avoir une grande influence sur la microstructure du matériau d'où le comportement à la rupture et le mode de propagation de fissure dans le matériau ne change pas beaucoup.

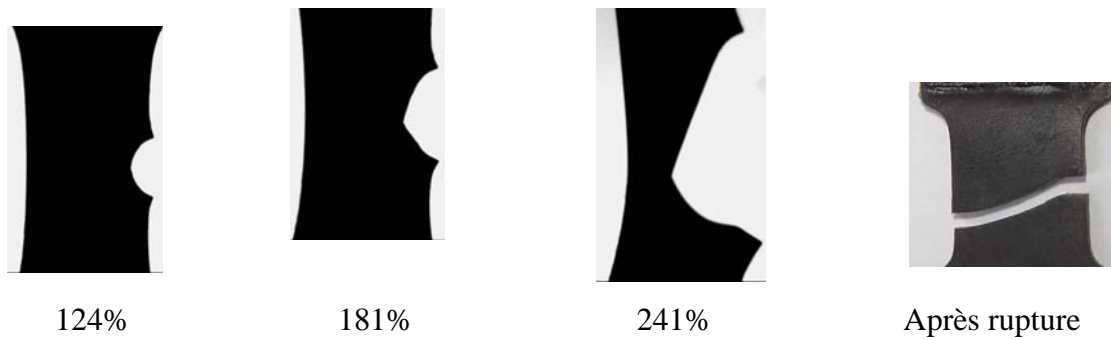


Figure IV-26 : Mode de propagation de fissure dans le MSI après sa démullinisation

Le même type d'essai est ensuite réalisé sur des échantillons en SBR chargés de silice traitée par un agent de couplage (MSIAC) ou encore par un agent de recouvrement (MSIAR). Le chargement cyclique du MSIAC (fig. IV-27, IV-28 et IV-29) n'altère pas beaucoup la microstructure du matériau vu les fortes interactions charges matrices développées par la présence de l'agent de couplage (liaisons covalentes entre les charges et la matrice). D'où le comportement à la rupture du matériau ainsi que le mode de propagation de fissure reste presque le même. On observe un faible changement dans le comportement du matériau dans le cas d'un traitement de surface par un agent de recouvrement. Une faible diminution dans les paramètres à la rupture ainsi qu'un faible changement dans l'angle de déviation de la fissure sont observées (fig. IV-30, IV-31 et IV-32).

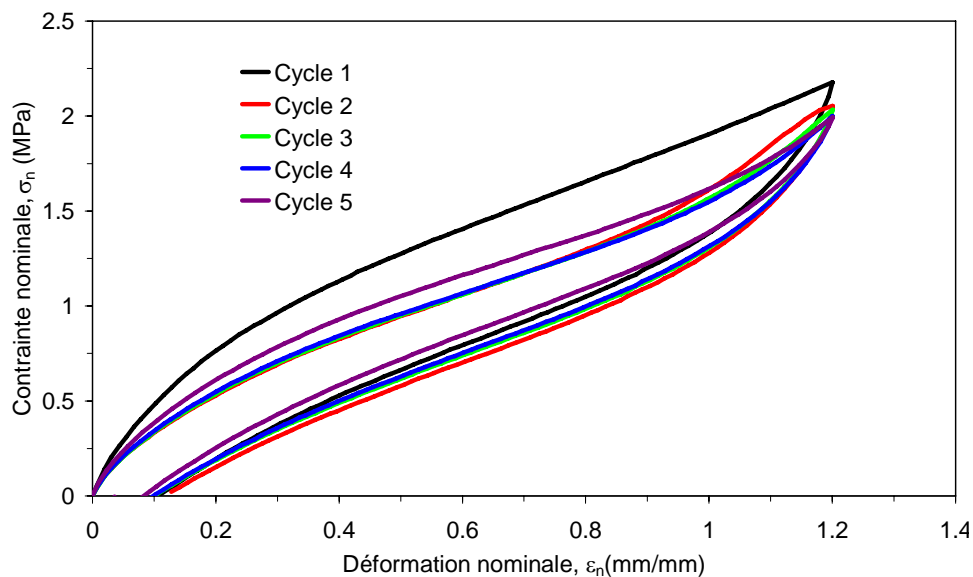


Figure IV-27 : chargement cyclique d'un SBR chargé de silice traitée par un agent de couplage (MSIAC)

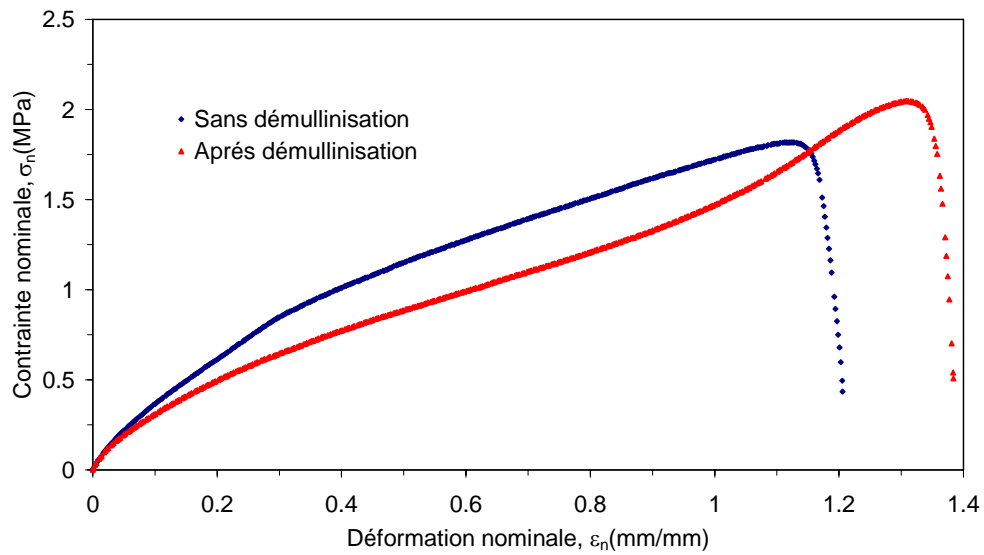


Figure IV-28 : Comparaison des courbes contrainte- déformation du MSIAC entaillé avec et sans démullinisation

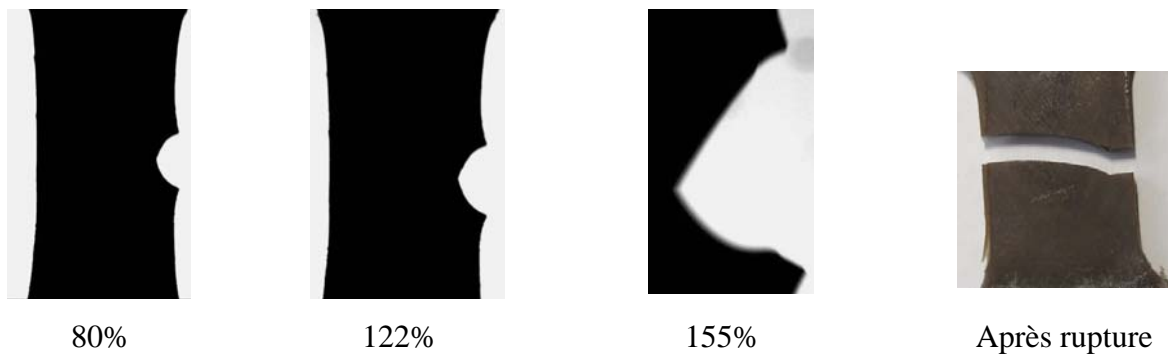


Figure IV-29 : Mode de propagation de fissure dans le MSIAC après sa démullinisation

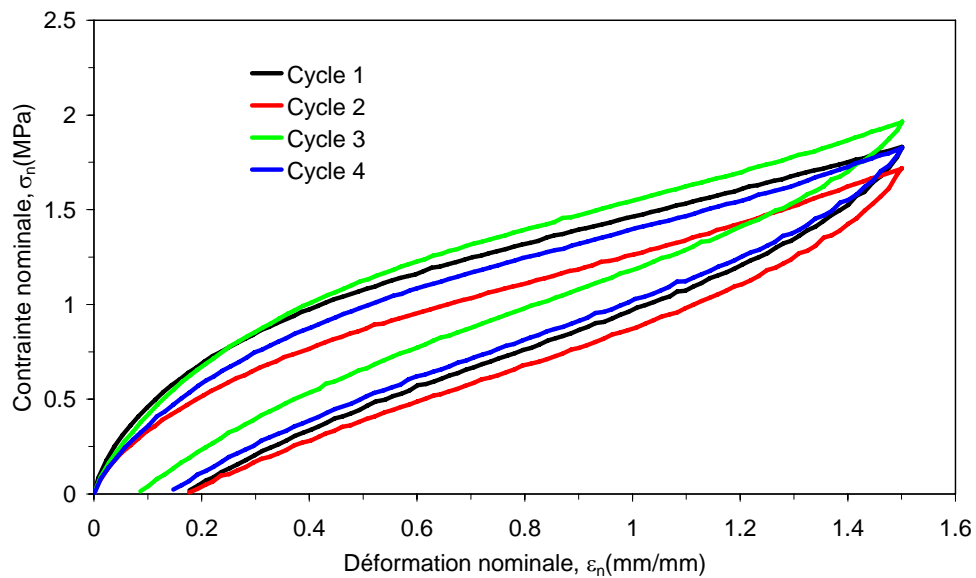


Figure IV-30 : Chargement cyclique d'un SBR chargé de silice traitée par un agent de recouvrement (MSIAR)

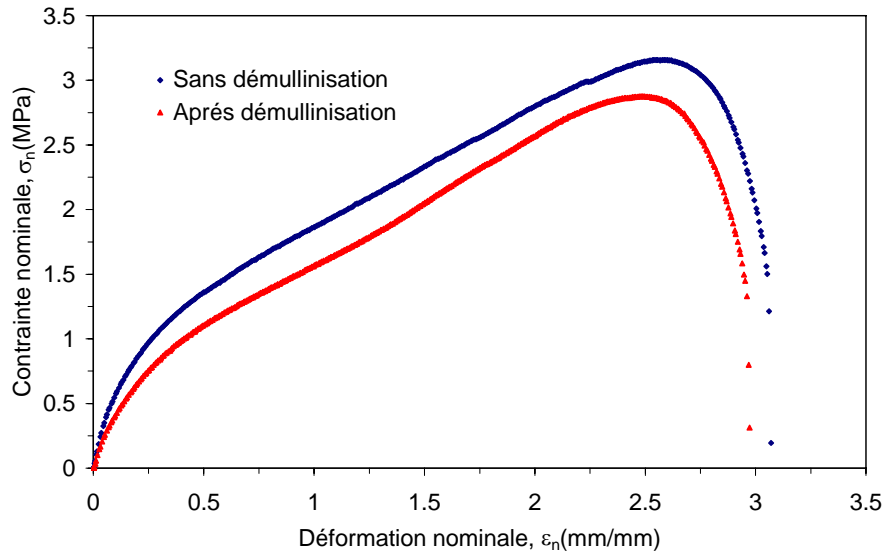


Figure IV-31 : Comparaison des courbes contrainte- déformation du MSIAR entaillé avec et sans démulinisation

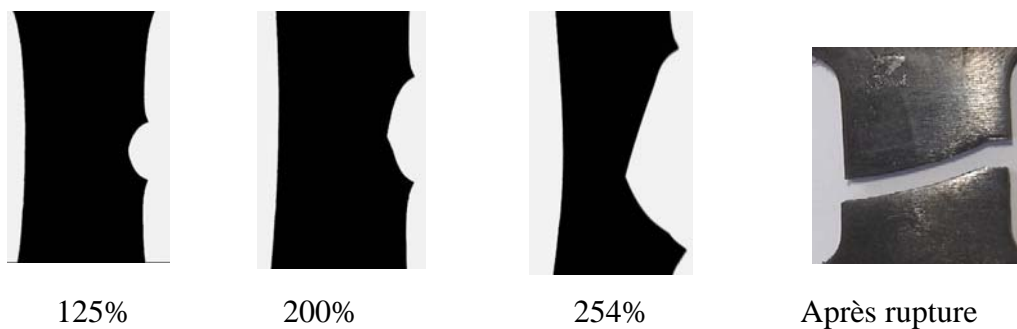


Figure IV-32: Mode de propagation de fissure dans le MSIAR après sa démulinisation

VI- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Après les observations spectaculaires des différents modes d'initiation et de propagation de fissures dans les deux types d'élastomère étudiés ainsi que les effets remarquables des différents paramètres de l'étude tel que le taux de déformation, le taux et le type de charge, deux grandes questions se posent :

- 1- Qu'est ce qui explique la différence entre ces matériaux?
- 2- Le mode de propagation est il lié à des hétérogénéités chimiques préexistantes dans le matériau (agglomérats de charges) ou bien à des hétérogénéités structurales qui naissent sous contrainte (cristallites, orientation des chaînes) ou bien à l'effet des deux en même temps ce qui fait que ces dernières vont être contournés par la fissure au cours de sa propagation d'où elle change de direction ?

Dans le but d'essayer de répondre à ces deux questions et d'avoir une idée précise sur le mécanisme d'endommagement, des observations des faciès de rupture sous microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un microscope JEOL 840 A LGS.

Les éprouvettes déchirées récupérées à la fin des essais de suivi de fissuration sont nettoyées à l'alcool dans un bain à ultrasons puis métallisées à l'or, l'épaisseur de la couche d'Or choisie est de 5 nm. L'expérience acquise au cours de cette étude montre qu'il est extrêmement important de pouvoir travailler à faible tension d'accélération et aller à des grossissements importants si l'on souhaite appréhender les détails de surface les plus fins et comprendre les mécanismes d'amorçages et de propagation de fissures.

La figure IV-33 (a) est un zoom sur un faciès de rupture d'un SBR non chargé pour un taux de déformation de 0.017 s^{-1} . La tension d'accélération choisie est de 20 kV. On remarque l'existence des stries perpendiculaires à la direction de propagation de fissure (fig. IV-33 (b)). Elles sont très prononcées au début de la propagation et diminuent progressivement vers la zone de rupture catastrophique de l'échantillon. Ces stries peuvent correspondre à des fissures secondaires qui ne sont pas observables macroscopiquement. Ces dernières n'apparaissent que sur les matériaux qui ont développés de propagations de fissure droite (matrice pure). En dehors de cette zones le matériau est parfaitement lisse (fig. IV-33 (c)).

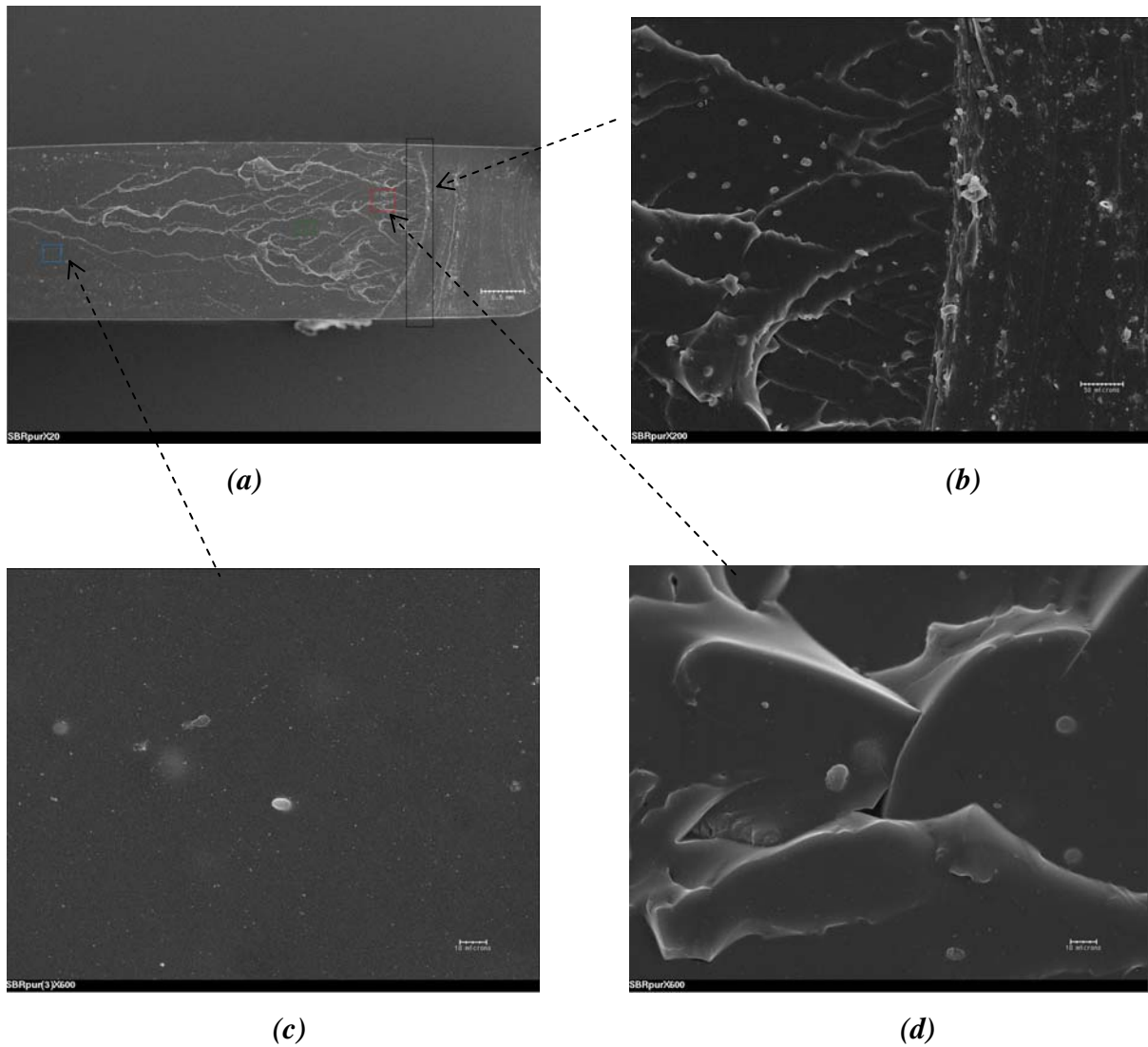


Figure IV-33 : Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le SBR non chargé

Les observations en microscopie électronique des faciès de rupture d'un échantillon SBR chargé de 45 Phr de noir de carbone (MCB45) montrent des microfissures encore plus importantes à l'initiation de la propagation et l'apparition de quelques points bossus dans la zone de propagation de la fissure. Ces bossent peuvent correspondre à des amas de noir de carbone. Loin de la zone de propagation c'est-à-dire dans la zone de rupture catastrophique la surface a un aspect un peu rugueux avec l'observation des agglomérats de charges de noir de carbone (figure IV-44).

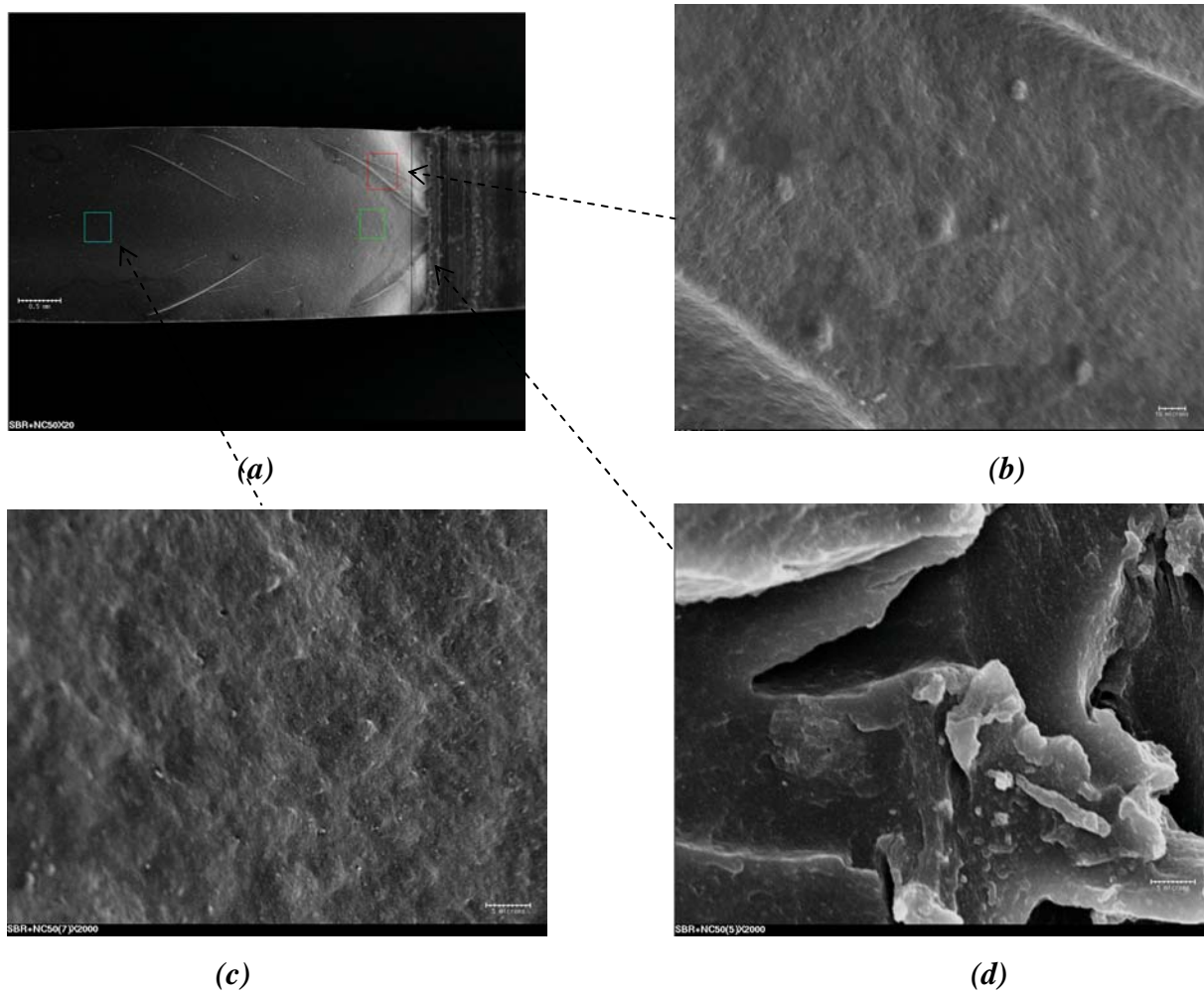


Figure IV-34 : Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le MCB45

Dans le cas des échantillons de SBR chargés de silice traitée par un agent de recouvrement (figure IV-35) qui ont développés la plus importante déviation de fissure, l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) montre l'apparition d'un trou en fond de fissure qui correspond à la petite irrégularité observé macroscopiquement pendant l'essai de suivi de fissuration. Puis dans la zone de propagation, des fissures microscopiques secondaires apparaissent de part et d'autre de l'axe de symétrie de l'entaille.

Une microanalyse EDS ainsi que la cartographie d'analyse chimique d'une zone infiniment petite situé en fond de fissure montrent que l'élément dominant dans cette zone sont les charges de silice avec l'apparition du soufre et du zinc qui sont les éléments constituants de la matrice vulcanisée.

Des observations du même échantillon ont été effectuées sous microscope électronique à pression contrôlée (ESEM), les fissures microscopiques secondaires sont encore bien claires avec l'observation très nette des agglomérats de charges de silice (figure IV-36).

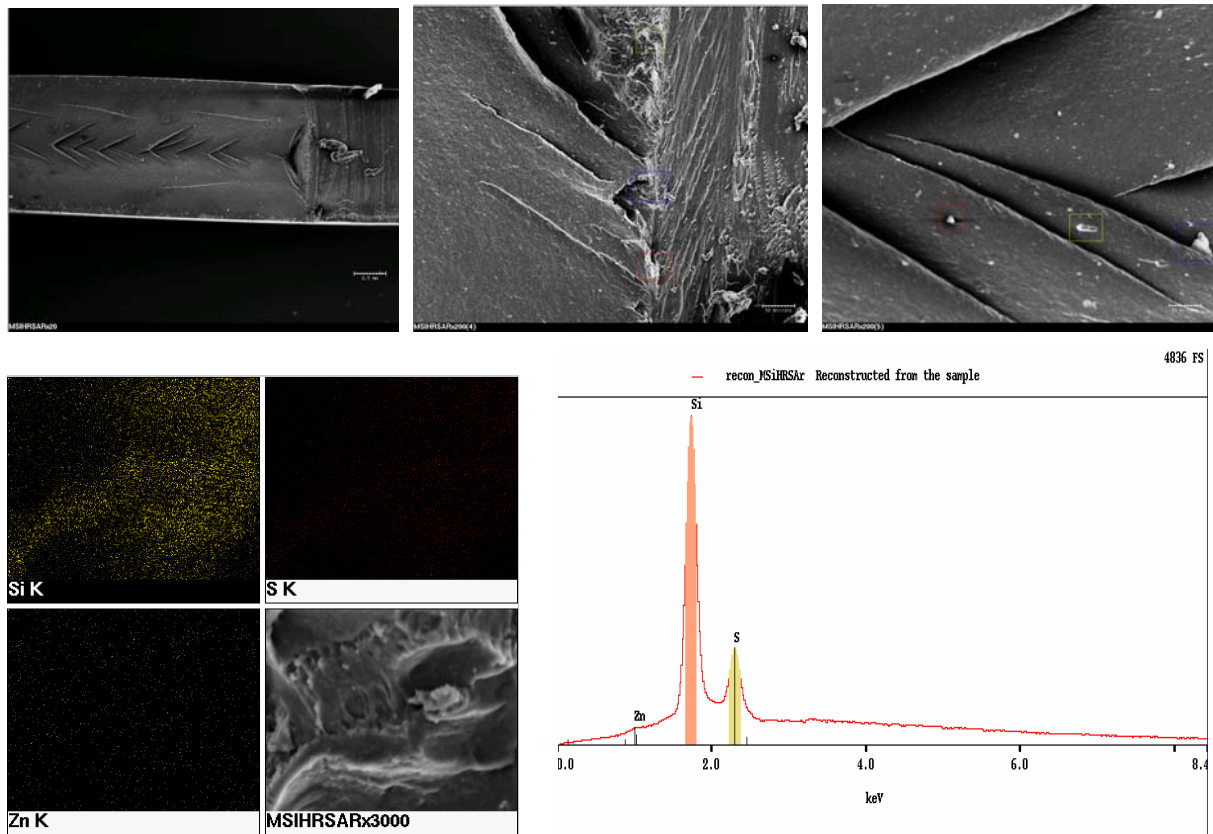


Figure IV-35 : Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le MSIAR (MEB)

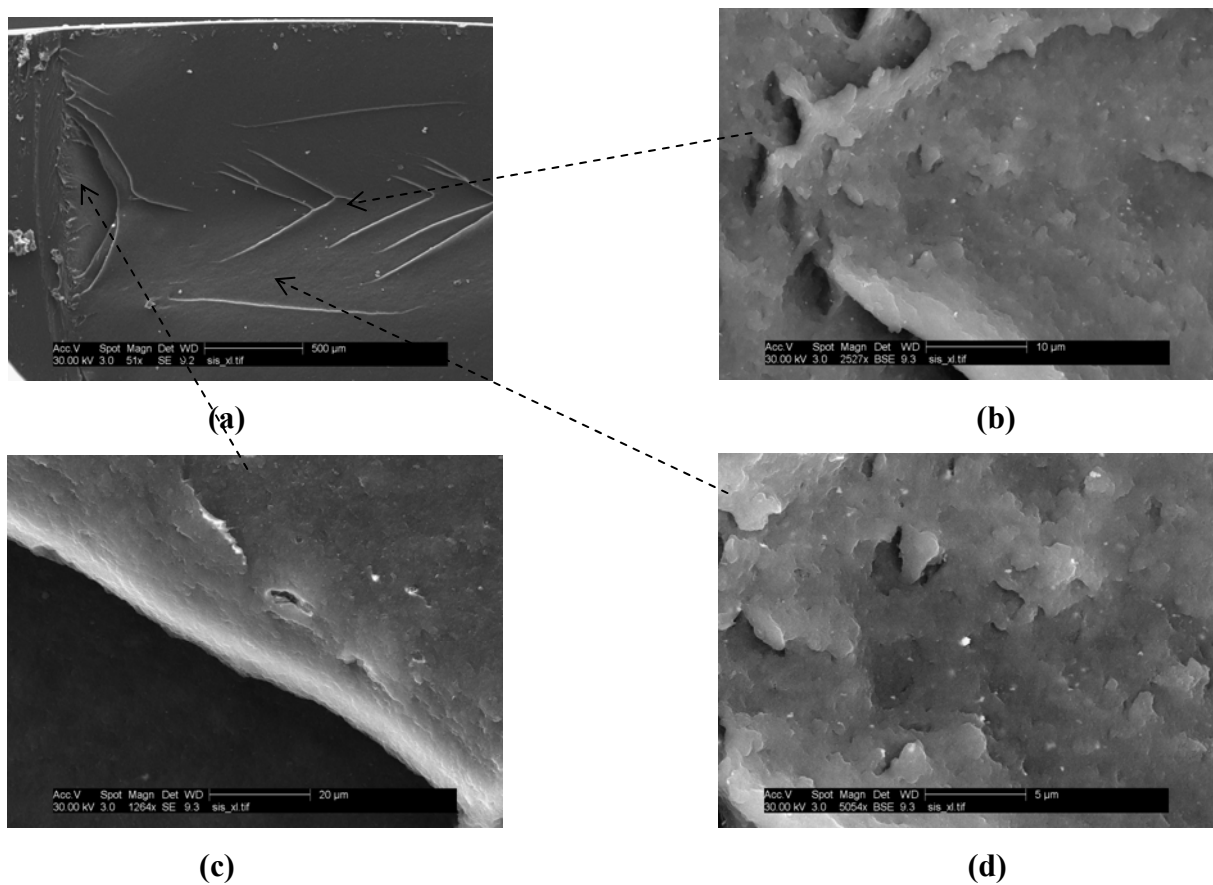


Figure IV-36 : Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le MSIAR (ESEM)

Des observations des faciès de rupture des éprouvettes déchirées du caoutchouc naturel chargé de noir de carbone (NRCB) ou de silice traitée par un agent de couplage (NRSIAC) sont également réalisées sous microscope électronique à balayage (MEB).

Trois générations de fissures longitudinales (moustaches) observées macroscopiquement avant la rupture catastrophique de l'échantillon sont encore très claires à l'échelle microscopique.

Des agglomérats de charges apparaissent clairement dans les deux matériaux avec une cavitation et une décohésion plus sévère dans le cas du NR chargé de silice. En dehors de la zone de propagation, c'est-à-dire dans la zone de rupture catastrophique la surface de rupture paraît plus lisse dans le cas du NRCB (figure IV-37) avec quelques décohésion de charge de silice dans le cas NRSIAC (figure IV-38).

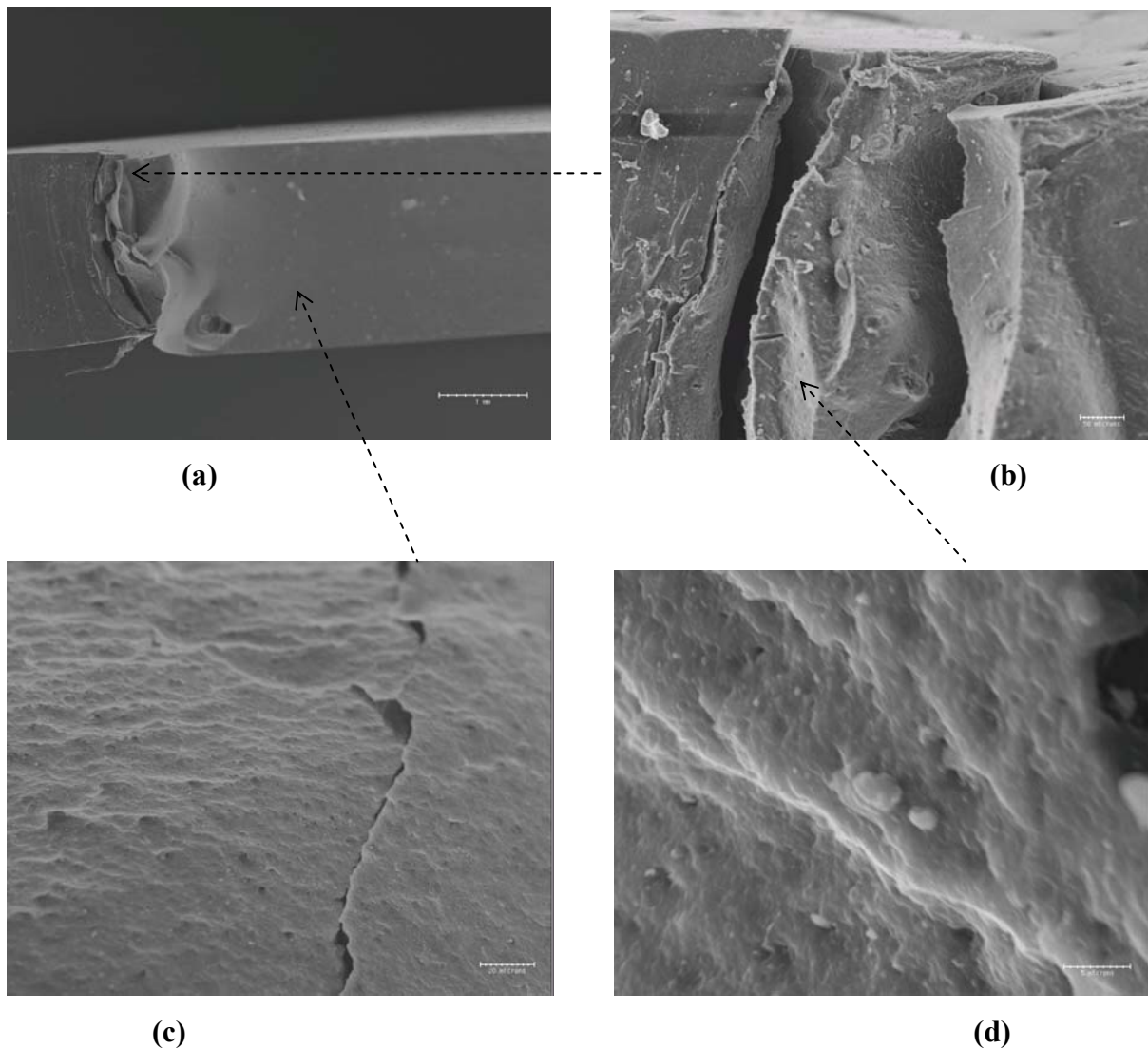


Figure IV-37 : Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le NRCB

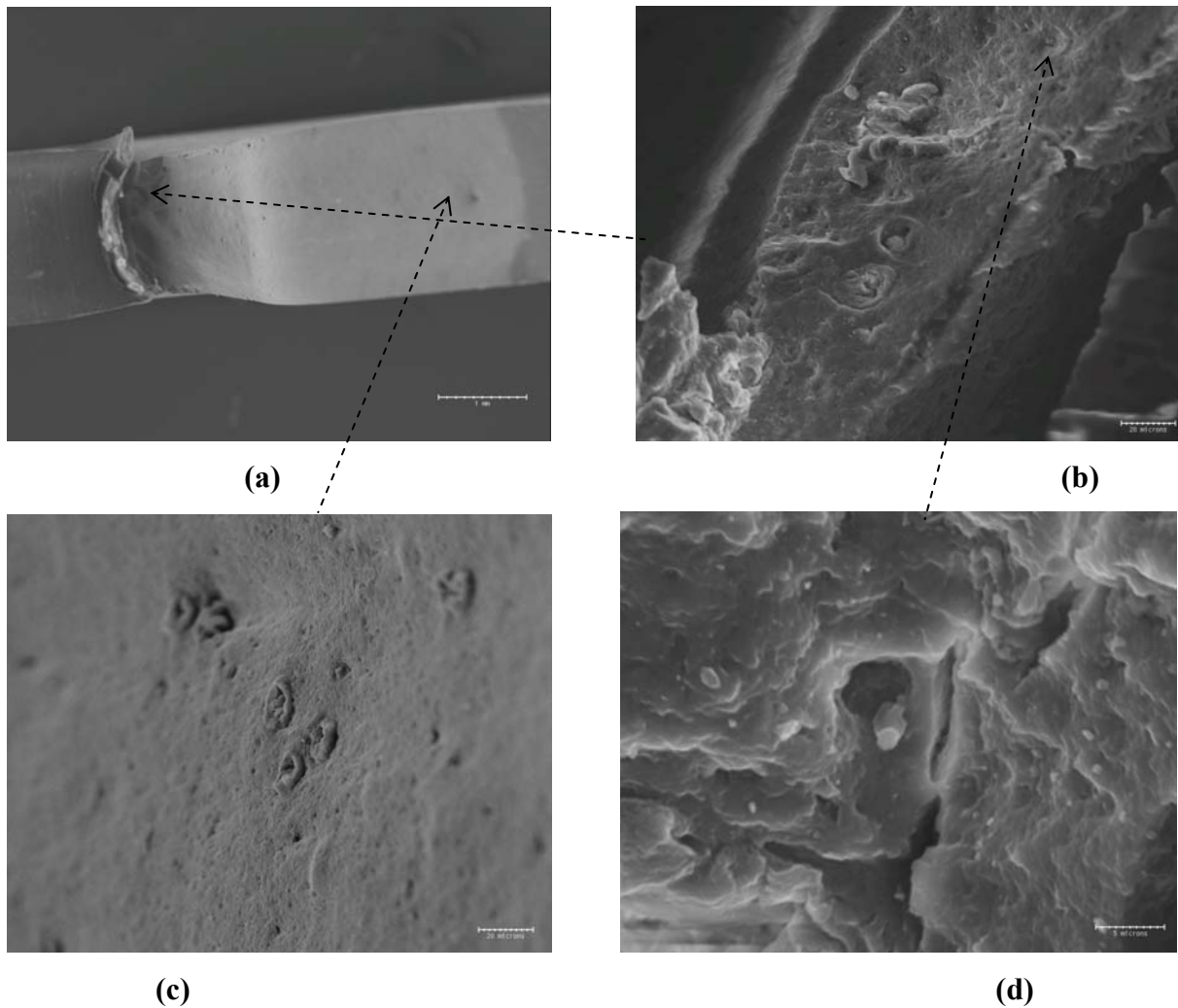


Figure IV-38 : Micrographie de la zone de propagation de fissure dans le NRSIAC

VII- CONCLUSION

L'objectif principal de ce chapitre était d'étudier le comportement à la rupture de deux classes d'élastomères: une classe de caoutchoucs SBR qui ne cristallise pas sous contrainte et une autre classe qui réagit différemment à l'étirement comme le NR. Des essais classiques de traction sur des éprouvettes non entaillées ont été réalisées afin de mettre en évidence l'effet des différents paramètres de l'étude sur le comportement en traction des matériaux (vitesse de traction, type et taux de charges, traitement de surface et cristallisation sous contrainte).

Pour étudier le comportement en fissuration des matériaux nous avons réalisés des tests de suivi de fissuration sur des éprouvettes entaillées en traction monotone. Le mode de propagation de fissure a été étudié en fonction des paramètres cités précédemment.

Les SBR et les NR non chargés ont montré une propagation latérale simple indépendamment de la vitesse d'essai, alors que le mode de fissuration des matériaux chargés était très influencé par le taux, le type de charge et de la vitesse de déformation.

Les SBR chargés peuvent présenter des déviations importantes de la fissure quand le taux de charge est suffisamment élevé (45 et 50Phr) cette déviation est encore plus accentuée quand la vitesse de déformation est importante. En ce qui concerne l'effet du type de traitement de surface des charges de silice, la silice non traitée ou bien lorsqu'elle est traitée par un agent de couplage donne des déviations plus importantes à grande vitesse qu'au petite vitesse, ces déviations sont encore plus importantes dans le cas d'un traitement avec un agent de recouvrement. D'autre part le caoutchouc naturel qui cristallise sous contrainte a montré un mode de propagation un peu particulier caractérisé par l'apparition des fissures longitudinales appelées ici rotations de fissure ou propagation en moustache. Ce mode de fissuration est beaucoup plus important aux petites vitesses qu'aux vitesses élevées. Les rotations de fissures observées avant l'apparition de la rupture catastrophique étaient plus importantes dans le cas du NR chargé de silice. On propose que les charges augmentent la résistance à la rupture d'un matériau ne cristallisant pas sous contrainte et permet que la fissure prend un chemin déviée si le taux de charge est suffisamment élevé. Mais s'il s'agit d'un matériau cristallisable comme le NR, la cristallisation et les charges vont agir simultanément et le matériau sera beaucoup plus résistant ce qui donne naissance à un mécanisme particulier qui est l'apparition des fissures longitudinales avant la rupture catastrophique.

A l'échelle d'observation microscopique on a pas pu vérifier si les hétérogénéités chimiques son à l'origine de la propagation instable observée. Il faut donc aller à des observations plus fines ce qui n'était pas permis avec le matériel et les moyens à notre possession.

Nous avons aussi réalisé des essais de suivi de fissuration sur des éprouvettes entaillées des SBR chargés après avoir effectué une démulinisation de ces dernières avant introduction de l'entaille. Les images enregistrées ont montré un grand changement dans le comportement à la rupture ainsi que dans le mode d'amorçage et de propagation de fissure de ces matériaux. La résistance à la rupture de tous les matériaux a considérablement diminuée et la fissure prend un chemin droit ou peu dévié. Cela confirme que la présence des charges dans le matériau modifie considérablement son comportement à la rupture à cause des interactions charges- matrice ainsi que les interactions charges- charges. Le matériau devient alors encore plus résistant et la fissure prend un chemin dévié. Mais, si la microstructure du matériau se trouve modifiée par un processus d'endommagement (décohésion, cavitation, rupture des agglomérats,...), le matériau devient moins résistant et son comportement peut être même proche au comportement d'un matériau pure.

CHAPITRE V

MODELISATION DU COMPORTEMENT A LA RUPTURE DES ELASTOMERES

I- INTRODUCTION

Le dimensionnement par éléments finis de pièces ou de structures à base d'élastomères s'est largement développé ces dernières années. Cela peut s'expliquer tout d'abord par l'évolution de la puissance des moyens informatiques permettant de traiter des problèmes non linéaires, les temps de calcul et donc les coûts des simulations numériques ont été considérablement réduits. Enfin, on assiste dans le domaine des caoutchoucs, comme dans les autres secteurs d'activité, à une évolution technique des pièces mises sur le marché.

Les spécifications des cahiers des charges dans les secteurs avancés deviennent de plus en plus précises et complètes. Pour satisfaire certains points l'approche par éléments finis s'avère indispensable notamment dans les phases d'études mais également de faisabilité et de pré-développement où ces techniques permettent de réduire le nombre de réalisations des prototypes [87].

Aujourd'hui pour les calculs industriels des pièces en caoutchouc en quasi statique on utilise essentiellement des lois de comportement d'élasticité en grandes déformations (déformations réversibles, non linéaires et de très grandes amplitudes).

La modélisation du comportement hyperélastique des caoutchoucs requiert une méthodologie spécifique car il n'existe pas, à l'inverse de l'élasticité linéaire isotrope en petites déformations, de loi de comportement universelle utilisable pour toutes les formulations.

L'objectif de la modélisation réalisée sous Comsol multiphysique (FEMLAB) et de visualiser l'état de contrainte au fond de l'entaille afin de savoir si l'introduction des charges dans l'élastomère change le champ de contraintes et produit des hétérogénéités locales dans la zone de propagation de fissure.

II- RAPPEL DE LA MECANIQUE DES MILIEUX CONTINUS

II-1 Description du mouvement

Nous introduisons dans cette partie les résultats essentiels du formalisme grandes déformations.

En mécanique des grandes transformations, il est important de distinguer la configuration initiale et la configuration actuelle déformée. Les différentes mesures de déformation et de contrainte seront précisées dans chacune de ces configurations.

Soit un solide déformable S évoluant dans un repère R . L'ensemble des particules P constituant le solide déformable occupe à chaque instant, un ensemble de positions dans l'espace. C'est la configuration du système à l'instant t . Nous illustrons le même repère pour la configuration initiale et la configuration déformée (voir figure V-I.). On note C_0 la configuration initiale au temps $t=0$ (ou le solide S occupe le volume V_0). Dans cette configuration de référence, une particule P peut être représentée par le vecteur position \vec{X} par rapport à l'origine fixe du système de coordonnées. Supposons maintenant que le solide se déforme pour avoir une nouvelle configuration C_t au temps $t>0$ où le solide S occupe le volume ω . La configuration de S au temps t est appelée configuration actuelle ou configuration déformée. Un point P de la configuration de référence se déplace vers un point P' de la configuration actuelle et il est représenté par le vecteur position \vec{x} . Le mouvement du milieu continu est alors défini par la fonction χ tel que :

$$\chi : \begin{cases} C_0 \rightarrow C_t \\ X \rightarrow x = \chi(X, t) \end{cases} \quad (V-1)$$

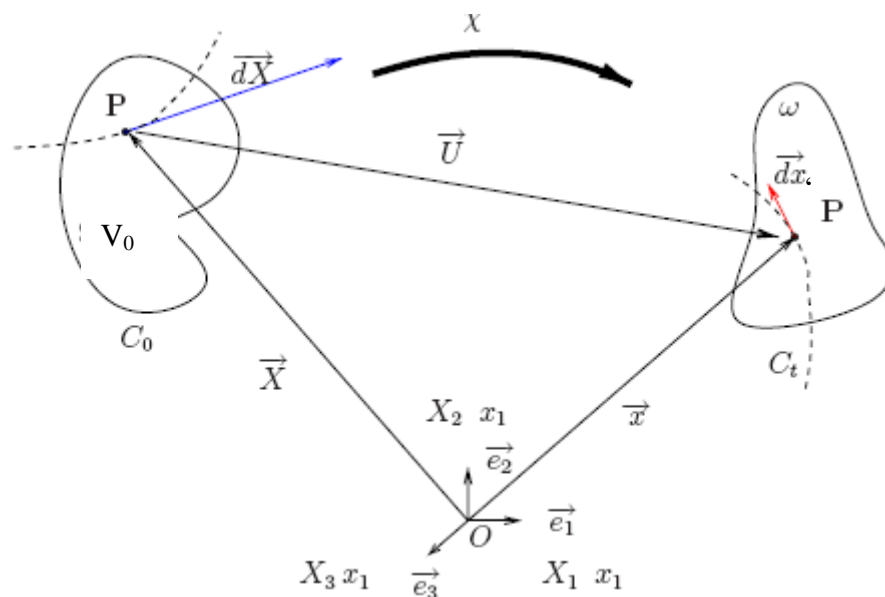


Figure V-1 : Configuration initiale et déformée

L'équation (V-1) définit la transformation faisant passer de la configuration de référence C_0 à la configuration C_t .

On considère que le caoutchouc présente un comportement purement élastique dans le cadre de la théorie des grands déplacements et des grandes déformations. En d'autres termes si une éprouvette ou une pièce est sollicitée par des chargements mécaniques en déplacement, en force, en pression son état de déformation et de contrainte ne dépend que du tenseur gradient F (généralement différent en chaque point de la pièce) appliqué entre la configuration initiale C_0 et actuelle C_t . En tout point d'une structure soumise à un chargement mécanique on peut définir un tenseur gradient F tel que :

$$F(X, t) = \frac{\partial x(X, t)}{\partial X} \quad (\text{V-2})$$

F est le tenseur tangent. Ce tenseur transporte, localement, un espace tangent à C_0 vers l'espace tangent associé à la même particule suivie dans son mouvement.

En notation indicielle le tenseur de gradient de déformation est exprimé comme:

$$F_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} \quad (i, j=1, 2, 3) \quad (\text{V-3})$$

F est inversible, et son inverse permet de transporter un vecteur tangent de la configuration actuelle vers la configuration initiale. L'inverse de F est :

$$F^{-1} = \frac{\partial X}{\partial x} \quad (\text{V-4})$$

Les variations de volume entre une configuration et une autre sont caractérisés par le déterminant Jacobien définie comme suit :

$$J = \det(F) \quad (\text{V-5})$$

J est le rapport entre le volume courant et le volume initial

$$J = J(X, t) = \frac{\rho_0}{\rho} = \quad (\text{V-6})$$

Avec ρ_0 est la densité de l'élément infinitésimal de volume dV dans la configuration initiale et ρ la densité de l'élément infinitésimal de volume dv dans la configuration déformée.

Par conséquent un état de déformation pour lequel $J=1$ est dit incompressible.

II-2 Le tenseur gradient de déplacement

Les problèmes dans la mécanique des milieux continus peuvent être formulés avec des coordonnées matérielles en tant que variables indépendantes en utilisant la description matérielle du problème ou bien avec des coordonnées spatiales en tant que variable indépendante en utilisant la description spatiale. Traditionnellement, la description matérielle est appelée description lagrangienne alors que celle spatiale est désignée sous le nom d'eulérienne. En raison du fait que le comportement constitutif des solides est souvent donné en termes de coordonnées matérielles nous préférons habituellement la description lagrangienne.

Les champs de déplacement en description lagrangienne et eulérienne sont respectivement donnés par :

$$U(X, t) = x(X, t) - X \quad , \quad u(x, t) = x - X(x, t) \quad (V-7)$$

Un paramètre principal dans l'analyse des déformations finies est le gradient de déformation.

Les tenseurs gradient de déformation en description lagrangienne et eulérienne sont donnés respectivement par :

$$\text{Grad}U = \text{grad}x - \text{grad}X = F - I \quad , \quad \text{Grad}u = \text{grad}x - \text{grad}X = I - F^{-1} \quad (V-8)$$

II-3 Tenseurs de déformations

Pour caractériser les changements de forme entre C_0 et C_t , il faut caractériser les variations de longueurs et les variations d'angles. Selon la configuration privilégiée, plusieurs mesures des déformations sont possibles :

II-3-1 Description Lagrangienne (Configuration initiale)

La théorie généralisée de la déformation considère le rapport de longueur d'un segment joignant deux points voisins P et Q, dans l'état non déformé et dans l'état déformé ($PQ \rightarrow P'Q'$). Les carrés des longueurs matériel et courante sont exprimées respectivement par :

$$dL^2 = dXdX \quad , \quad dl^2 = dx dx \quad (V-9)$$

Le changement dans les carrés des longueurs qui se produit pendant la déformation du corps en prenant comme référence la configuration courante peut être écrit en termes du vecteur dX comme suit :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}(dl^2 - dL^2) &= \frac{1}{2}(dxdx - dXdX) = \frac{1}{2}(FdXFdX - dXdX) = \frac{1}{2}(dXF^T FdX - dXdX) \\
&= dX \frac{1}{2}(F^T F - I)dX \quad (V-10) \\
&= dX \frac{1}{2}(C - I)dX \\
&= dXEdX
\end{aligned}$$

C est le tenseur de dilatation appelé aussi tenseur de CAUCHY-GREEN droit c'est un tenseur symétrique et défini positif.

$$C = F^T F \quad (V-11)$$

E est le tenseur de déformation de GREEN-LAGRANGE [88], purement lagrangien, symétrique, relié à C par :

$$E = \frac{1}{2}(C - I) \quad (V-12)$$

Ce tenseur traduit la différence des produits scalaires entre les deux configurations.

Si l'on introduit le vecteur déplacement, E s'exprime en fonction du gradient des déplacements de la manière suivante :

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial X_j} + \frac{\partial u_j}{\partial X_i} + \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial X_i} \frac{\partial u_k}{\partial X_j} \right) \quad (V-13)$$

Le premier terme de cette expression correspond à la définition des petites déformations en élasticité classique, alors que le second terme est utilisé en grandes déformations.

II-3-2 Description eulérienne (Configuration courante)

Le tenseur des déformations Eulérien est déterminé en calculant le changement dans les carrés des longueurs pendant la déformation du corps en prenant comme référence la configuration initiale peut être écrit en termes du vecteur dx comme suit :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}(dl^2 - dL^2) &= \frac{1}{2}(dxdx - dXdX) = \frac{1}{2}(dxdx - dxF^{-T} F^{-1} dx) \\
&= dx \frac{1}{2}(I - B^{-1})dx \quad (V-14) \\
&= dxedx
\end{aligned}$$

B et le tenseur de CAUCHY GREEN gauche, c'est un tenseur symétrique et défini positif :

$$B = FF^T \quad (V-15)$$

e est le tenseur d'EULER-ALMANSI ou tenseur de déformation Eulérien

$$e = \frac{1}{2}(I - B^{-1}) \quad (V-16)$$

$$\text{Ou en notation indicielle : } e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right) \quad (V-17)$$

Le $\frac{1}{2}$ a été introduit pour se lier à la mesure en petite perturbation

Les deux tenseurs B et C sont reliés par :

$$\det B = \det C = J^2 \quad (V-18)$$

Remarque

Lorsque le matériau est incompressible en grande transformation (hyper élasticité des caoutchoucs par exemple), il est utile de séparer la déformation en une partie volumétrique et une autre dite isochronique.

Le tenseur F sera remplacé par un tenseur \bar{F}

$$\text{Avec : } \bar{F} = J^{-\frac{1}{3}} F \quad (V-19)$$

De même pour les deux tenseur C et B

$$\bar{C} = J^{-\frac{2}{3}} C = \bar{F}^T \bar{F} \quad , \quad \bar{B} = J^{-\frac{2}{3}} B = \overline{FF^T} \quad (V-20)$$

$$\det \bar{C} = \det \bar{B} = (\det \bar{F})^2 = 1$$

II-4 Décomposition polaire

Le tenseur gradient de déformation décrit précédemment se décompose en deux parties : une partie rationnelle (rotation de corps rigide qui ne cause pas de déformation). C'est un tenseur orthogonal : R et une partie qui tient compte de l'élongation.

Pour une décomposition droite (configuration actuelle) :

$$F = RU \quad (V-21)$$

$$C = F^T F = U^T R^T R U = U^T U = U^2 \quad (V-22)$$

Où U est la déformation pure qui donne une définition unique de la déformation d'élongation matérielle.

Pour une décomposition droite (configuration initiale) :

$$F = VR \quad (V-23)$$

$$B = FF^T = VRR^T V^T = VV^T = V^2 \quad (V-24)$$

Où V est la déformation pure qui donne une définition unique de la déformation d'élongation spatiale.

$$\text{Avec : } R^T R = I, \quad U = U^T \quad \text{et} \quad V = V^T$$

II-5 Tenseur des contraintes

Dans les paragraphes précédents nous avons présentés les équations qui décrivent le mouvement de particules de matière dans un solide déformable, nous allons maintenant considérer les causes qui engendrent ces déformations. Plaçons nous à la frontière externe d'un solide, et considérons un élément de surface infinitésimal dS dont la normale unitaire est N .

Supposons qu'une force dP mesurée sur la facette dS et qu'il en résulte une certaine déformation du solide. Dans la nouvelle configuration, cette facette sollicitée devient ds avec une normale extérieur n .

Nous pouvons écrire la force par unité de surface sous la forme :

$$t = \sigma n \quad \text{où} \quad t_i = \sigma_{ij} n_j \quad (V-25)$$

Où t est le vecteur traction vraie (force mesurée par unité de surface définie dans la configuration courante exercée sur ds).

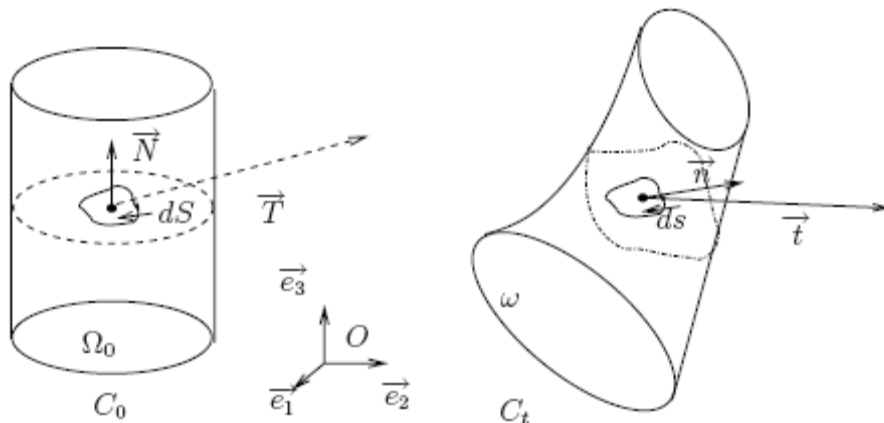


Figure V-2 : Tenseur des contraintes dans les différentes configurations

σ est le tenseur des contraintes appelé tenseur de contrainte de CAUCHY donné par :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{bmatrix} \quad (\text{V-26})$$

C'est un tenseur symétrique défini positif et possède trois valeurs propres distinctes appelées contraintes principales

$\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{xz} = \tau_{zx}$, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ Sont les contraintes de cisaillement et σ_x , σ_y , σ_z sont les contraintes normales.

L'équation d'équilibre d'un corps déformable s'écrit en configuration actuelle comme suit :

$$\text{div}\sigma + f_v = 0 \quad (\text{V-27})$$

Les f_v représente les forces de volume

Pour les matériaux hyperélastiques on définit les contraintes suivantes :

- Tenseur de contrainte de CAUCHY σ définie comme le rapport entre la force et la surface déformée dans des directions fixes qui ne suivent pas le corps.
- Le tenseur de PIOLA-KIRCHOFF du premier ordre noté P c'est un tenseur non symétrique utilisé seulement pour les matériaux hyperélastiques.
- Le tenseur de PIOLA-KIRCHOFF du second ordre noté S est un tenseur symétrique pour les faibles déformations. Ce tenseur est semblable au tenseur de contrainte de CAUCHY mais dans des directions qui suivent le corps.

Les trois tenseurs précédant sont reliés les uns aux autres par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} S &= F^{-1}P \\ \sigma &= J^{-1}PF^T = J^{-1}FSF^T \end{aligned} \quad (\text{V-28})$$

III- ENERGIE DE DEFORMATION

III-1 Expression Générale

Pour définir le comportement élastique d'un caoutchouc il faut fournir l'expression de la densité d'énergie de déformation (potentiel hyperélastique) définie comme étant l'énergie nécessaire pour déformer un réseau moléculaire qui, selon le type de loi considéré, est développée soit à partir des élongations principales, soit à partir des invariants du tenseur C.

Pour déterminer les contraintes appliquées il faut dériver ce potentiel par rapport aux différentes composantes du tenseur des élongations.

Pour l'élasticité en grandes déformations le plus naturel est de travailler en configuration lagrangienne ou même mixte puisque les potentiels sont définies par rapport à la configuration initiale. En configuration lagrangienne le tenseur des déformations de GREEN-LAGRANGE E (ou le tenseur des élongations de CAUCHY-GREEN droit C) est compatible avec le second tenseur des contraintes de PIOLA-KIRCHOFF S . En configuration mixte le tenseur gradient F est compatible avec le premier tenseur des contraintes de PIOLA-KIRCHOFF.

D'où l'énergie de déformation peut être définie comme une fonction du tenseur du gradient de déformation $\Psi(F)$ ou bien comme une fonction du tenseur de CAUCHY-GREEN droit $\Psi(C)$ ou encore comme une fonction du tenseur de GREEN-LAGRANGE $\Psi(E)$ avec $\Psi(F) = \Psi(C) = \Psi(E)$

Les tenseurs des contraintes décrits précédemment peuvent être exprimer en terme de l'énergie de déformation comme suit :

$$P = \frac{\partial \Psi(F)}{\partial F} = FS = 2F \frac{\partial \Psi(C)}{\partial C} \quad (V-29)$$

$$S = 2 \frac{\partial \Psi(C)}{\partial C} = \frac{\partial \Psi(E)}{\partial E} \quad (V-30)$$

$$\sigma = J^{-1} F \left(\frac{\partial \Psi(F)}{\partial F} \right)^T = 2J^{-1} F \left(\frac{\partial \Psi(C)}{\partial C} \right) F^T \quad (V-31)$$

Avec l'hypothèse d'isotropie, les densités d'énergie de déformation sont écrites le plus souvent à partir des invariants I_1, I_2, I_3 du tenseur de CAUCHY-GREEN droit C :

$$\Psi = \Psi(I_1, I_2, I_3) \quad (V-32)$$

$$\begin{cases} I_1 = \text{trace}(C) = C : I = C_{11} + C_{22} + C_{33} \\ I_2 = \frac{1}{2} \left([\text{trace}(C)]^2 - \text{trace}(C^2) \right) = \frac{1}{2} \left(I_1^2 - \text{trace}(C^2) \right) \\ I_3 = \text{Det}(C) = J^2 \end{cases} \quad (V-33)$$

Le tenseur de PIOLA-KIRCHOFF donné dans l'expression (V-30) peut se réécrire sous la forme suivante :

$$S = 2 \frac{\partial \Psi(C)}{\partial C} = 2 \left[\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial C} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial C} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_3} \frac{\partial I_3}{\partial C} \right] \quad (V-34)$$

Les dérivées des trois invariants I_1, I_2, I_3 par rapport à C sont :

$$\begin{aligned}\frac{\partial I_1}{\partial C} &= \frac{\partial \text{trace}(C)}{\partial C} = I \\ \frac{\partial I_2}{\partial C} &= \frac{1}{2} \left(2 \text{trace}(C)I - \frac{\partial \text{trace}(C^2)}{\partial C} \right) = I_1 I - C \\ \frac{\partial I_3}{\partial C} &= I_3 C^{-1}\end{aligned}\quad (\text{V-35})$$

En remplaçant l'expression (V-35) dans (V-34) on obtient :

$$S = 2 \frac{\partial \psi(C)}{\partial C} = 2 \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + I_1 \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \right) I - \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} C + I_3 \frac{\partial \Psi}{\partial I_3} C^{-1} \right] \quad (\text{V-36})$$

Où I représente le tenseur unité.

Pour calculer les 6 composantes des contraintes du tenseur S il suffit alors de calculer les trois dérivées liées au potentiel Ψ .

En remplaçant l'expression (V-36) dans (V-28) on obtient le tenseur de contrainte de CAUCHY comme suit :

$$\sigma = 2J^{-1} \left[I_3 \frac{\partial \Psi}{\partial I_3} I + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + I_1 \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \right) B - \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} B^2 \right] \quad (\text{V-37})$$

Remarque

Dans le cas des matériaux hyperélastiques incompressibles il est préférable de travailler avec les invariants modifiés de sorte que les deux premiers invariants deviennent indépendants du changement de volume

$$\bar{I}_1 = J^{-2/3} I_1 \quad \text{et} \quad \bar{I}_2 = J^{-2/3} I_2$$

III-2 Expression en fonction des élongations principales

L'énergie de déformation d'un matériau hyperélastique est souvent exprimée en fonction des élongations principales $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$.

$$\Psi = \Psi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (\text{V-38})$$

$$J = J(X, t) = dv/dV = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$$

Dans le cas d'un matériau incompressible comme le caoutchouc la déformation se fait à volume constant $v = V = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$

On définit le tenseur des élongations droit comme suit :

$$U = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (\text{V-39})$$

Le tenseur de CAUCHY-GREEN droit est égal au carré du tenseur des élongations droit

$$C = U^2 = \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^2 \end{pmatrix} \quad (\text{V-40})$$

Les invariants du tenseur de CAUCHY-GREEN deviennent.

$$\begin{cases} I_1 = \text{tr}(C) = C_{11} + C_{22} + C_{33} = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 = \frac{1}{2}([\text{tr}(C)]^2 - \text{tr}(C^2)) = C : C = \frac{1}{2}(I_1^2 - \text{tr}(C^2)) = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \\ I_3 = \text{Det}(C) = J^2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{cases} \quad (\text{V-41})$$

Dans le cas d'un matériau incompressible ces trois invariants deviennent :

$$\begin{cases} I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 = \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2} \\ I_3 = \text{Det}(C) = J^2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 = 1 \end{cases} \quad (\text{V-42})$$

Les déformations principales du tenseur de déformation de GREEN-LAGRANGE s'écrivent en fonction des élongations principales comme suit :

$$E_i = \frac{1}{2}(\lambda_i^2 - 1) \quad (\text{V-43})$$

Où E_i sont les valeurs propres du tenseur de déformation de GREEN-LAGRANGE noté E_{ij} .

Et les déformations principales du tenseur de déformation d'ALMANSI sont:

$$e_i = \frac{1}{2}(1 - \lambda_i^{-2}) \quad (\text{V-44})$$

Où e_i sont les valeurs propres du tenseur de déformation d'ALMANSI noté e_{ij}

Les contraintes principales de CAUCHY σ_a et les deux types de contraintes principales de PIOLA-KIRCHOFF P_a et S_a sont :

$$\sigma_a = J^{-1} \lambda_a \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a}, \quad P_a = \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a}, \quad S_a = \frac{1}{\lambda_a} \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a} \quad \text{avec } (a=1, 2, 3) \quad (\text{V-45})$$

$$\text{Avec } \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a} = \frac{\partial \Psi}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \lambda_a} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial \lambda_a} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_3} \frac{\partial I_3}{\partial \lambda_a} \quad (\text{V-46})$$

Les tenseurs P et S peuvent alors s'exprimer en fonction des contraintes de CAUCHY comme suit :

$$P_a = J\lambda_a^{-1}\sigma_a \quad \text{et} \quad S_a = J\lambda_a^{-2}\sigma_a \quad (\text{V-47})$$

III-3 Cas d'un matériau hyperélastique incompressible

Parmi les propriétés à prendre en compte la quasi incompressibilité des élastomères (le rapport entre le coefficient de dilatation volumique et le coefficient de cisaillement est de l'ordre 1000). Les déformations se font ainsi à volume presque constant ($J = 1 \Leftrightarrow \det F = 1$). La condition d'incompressibilité peut être introduite de façon directe dans l'écriture de l'énergie de déformation en écrivant celle-ci sous la forme :

$$\Psi' = \Psi(C) - p(J - 1) \quad (\text{V-48})$$

p est une constante scalaire qui peut être identifier comme une pression hydrostatique elle peut être déterminée à partir des équations d'équilibre initiales et des conditions aux limites.

Où Ψ est définie pour $J = \det F = 1$. Seuls interviennent dans Ψ les deux premiers invariants du tenseur des déformations (puisque $I_3 = 1$). On a ainsi :

$$\Psi(C) = \Psi(I_1, I_2) \quad (\text{V-49})$$

Dans le cas des contraintes planes la pression est déterminée à partir de la condition $\sigma_3 = 0$ est trouvée égale à :

$$p = -\kappa(J - 1) \quad (\text{V-50})$$

Où κ est le facteur de compressibilité du matériau.

L'énergie de déformation s'exprime alors sous la forme suivante :

$$\Psi' = \Psi(I_1, I_2, I_3) - p(J - 1) = \Psi(I_1, I_2) - \frac{1}{2}p(I_3 - 1) \quad (\text{V-51})$$

Les tenseurs des contraintes deviennent :

$$\begin{aligned} P' &= -pF^{-T} + \frac{\partial\Psi(F)}{\partial F} = \\ S' &= -pC^{-1} + 2\frac{\partial\Psi(C)}{\partial C} = -pC^{-1} + 2\left[\left(\frac{\partial\Psi}{\partial I_1} + I_1\frac{\partial\Psi}{\partial I_2}\right)I - \frac{\partial\Psi}{\partial I_2}C\right] \\ \sigma' &= F S F^T = -pI + P' F^T = -pI + 2\left[\left(\frac{\partial\Psi}{\partial I_1} + I_1\frac{\partial\Psi}{\partial I_2}\right)B - \frac{\partial\Psi}{\partial I_2}B^2\right] \end{aligned} \quad (\text{V-52})$$

Si l'énergie de déformation est exprimée comme une fonction des élongations principales $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ les expressions (V-52) seront remplacées par :

$$\sigma'_a = J^{-1} \lambda_a \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a} - p, \quad P'_a = \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a} - \frac{p}{\lambda_a}, \quad S'_a = \frac{1}{\lambda_a} \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a} - \frac{p}{\lambda_a^2} \quad (\text{V-53})$$

$$P'_a = \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a} - \frac{p}{\lambda_a} = \frac{\partial \Psi}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \lambda_a} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial \lambda_a} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_3} \frac{\partial I_3}{\partial \lambda_a} - \frac{p}{\lambda_a}$$

$$S'_a = \frac{1}{\lambda_a} \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a} - \frac{p}{\lambda_a^2} = \frac{1}{\lambda_a} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \lambda_a} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial \lambda_a} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_3} \frac{\partial I_3}{\partial \lambda_a} \right) - \frac{p}{\lambda_a^2} \quad (\text{V-54})$$

$$\sigma'_a = J^{-1} \lambda_a \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_a} - p = J^{-1} \lambda_a \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial \lambda_a} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial \lambda_a} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_3} \frac{\partial I_3}{\partial \lambda_a} \right) - p \quad (\text{V-55})$$

$$\text{Avec } \frac{\partial I_1}{\partial \lambda_1} = 2\lambda_1, \quad \frac{\partial I_1}{\partial \lambda_2} = 2\lambda_2, \quad \frac{\partial I_1}{\partial \lambda_3} = 2\lambda_3$$

$$\frac{\partial I_2}{\partial \lambda_1} = -2\lambda_1^{-3}, \quad \frac{\partial I_2}{\partial \lambda_2} = -2\lambda_2^{-3}, \quad \frac{\partial I_2}{\partial \lambda_3} = -2\lambda_3^{-3}$$

$$\frac{\partial I_3}{\partial \lambda_1} = 2\lambda_1 \lambda_2^2 \lambda_3^2, \quad \frac{\partial I_3}{\partial \lambda_2} = 2\lambda_1^2 \lambda_2 \lambda_3^2, \quad \frac{\partial I_3}{\partial \lambda_3} = 2\lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3$$

Rappelant que p est déterminé de la condition des contraintes planes ($\sigma'_3 = 0$)

Les deux autres contraintes principales seront :

$$\sigma'_1 = 2 \left(\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} \right) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + \lambda_2^2 \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \right)$$

$$\sigma'_2 = 2 \left(\lambda_2^2 - \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} \right) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + \lambda_1^2 \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \right) \quad (\text{V-56})$$

III-4 Formes de l'énergie de déformation (Potentiels hyperélastiques incompressibles)

III-4-1 Introduction

Par définition, une loi de comportement doit être représentative de tous les chargements mécaniques appliqués. Afin d'établir l'expression de la densité d'énergie de déformation la plus adaptée, il est nécessaire de construire une base de données expérimentales constituée d'essais mécaniques. Dans le cas d'élastomères supposés incompressibles, les bases de données expérimentales sont généralement établies à partir d'essais de traction uniaxiale, de cisaillement simple et de traction biaxiale.

Pour chaque type d'essai retenu, on relève des couples contraintes-déformations. Ensuite, un algorithme de minimisation moindre carrée est utilisé pour calculer les coefficients élastiques de différentes énergies de déformation préalablement sélectionnées. Ces coefficients sont calculés de manière à minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales de la base de données et la forme analytique prédite par les énergies de déformations choisies. On sélectionne ensuite la loi de comportement représentant le meilleur compromis entre la qualité du lissage, la complexité et la stabilité numérique des modèles.

Les potentiels hyperélastiques sont développés soit à partir des invariants, soit à partir des élongations principales, de plus dans ces lois les coefficients élastiques représentatifs des propriétés mécaniques du matériau testé peuvent intervenir sous forme linéaire ou sous forme de lois puissances.

III-4-2 Formes polynomiales

Les lois où interviennent linéairement les coefficients élastiques sont largement utilisées dans les codes de calculs industriels actuels. C'est le cas principalement des lois dites de RIVLIN [88, 90] dont la forme la plus générale s'écrit :

$$\Psi(I_1, I_2, I_3) = \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n C_{ijk} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j (I_3 - 3)^k \quad (\text{V-57})$$

Où C_{ijk} sont les coefficients élastiques de l'élastomère testé.

Lorsque l'élastomère est considéré comme incompressible ($I_3 = 1$), la densité d'énergie de déformation est alors écrite directement à partir des invariants I_1 et I_2 , la loi généralisée de RIVLIN prend alors la forme suivante :

$$\Psi(I_1, I_2) = \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (\text{V-58})$$

Ce type de loi est généralement le plus utilisé. L'énergie de déformation est développée à un ordre proportionnel à la plage de déformation souhaitée (pour $N=3$, on a généralement une bonne corrélation avec les mesures expérimentales).

En pratique, la plupart des lois polynomiales utilisées correspondent à un cas particulier du développement de RIVLIN.

Pour la plupart des élastomères qui exhibent un comportement compressible, les niveaux d'énergie en jeu pour un test de dilatation ou de glissement sont très différents.

FLORY[14] est un des premiers à proposer un découpage de l'énergie en une partie purement isochorique et une partie volumique afin de distinguer les niveaux d'énergies misent en jeu pour ces deux types de déformations. Il propose pour cela une décomposition du gradient de la déformation ou du tenseur de CAUCHY-GREEN droit en deux parties, telles que l'on ait :

$$F' = (J^{\frac{1}{3}}I)F \quad \text{et} \quad C' = (J^{\frac{2}{3}}I)C \quad (\text{V-59})$$

Les invariants du tenseur C seront remplacés par les invariants modifiés de sorte que les deux premiers invariants deviennent indépendants du changement de volume

$$\bar{I}_1 = J^{-\frac{2}{3}}I_1 \quad \text{et} \quad \bar{I}_2 = J^{-\frac{4}{3}}I_2 \quad (\text{V-60})$$

L'énergie est donc découpée de la manière suivante :

$$\Psi(I_1, I_2, I_3) = \Psi_{iso}(I_1, I_2) + \Psi_{vol}(J) \quad (\text{V-61})$$

Le tableau suivant regroupe quelques modèles de la fonction d'incompressibilité $\Psi_{vol}(J)$.

Tableau V-I: Fonction d'incompressibilité $\Psi_{vol}(J)$

Modèle	$\Psi_{vol}(J)$	$\Psi'_{vol}(J)$	$\Psi''_{vol}(J)$	Référence
1	$\frac{k}{2}(J-1)^2$	$k(J-1)$	k	SIMO(1988)
2	$\frac{k}{2}(\ln J)^2$	$\frac{k}{J}(\ln J)$	$\frac{k}{j^2}(1-\ln J)$	VALANIS et LANDEL (1967)
3	$\frac{k}{4}((J-1)^2 + (\ln J)^2)$	$\frac{k}{2}\left(J-1 + \frac{1}{J}\ln J\right)$	$\frac{k}{2J^2}(1+J^2 - \ln J)$	SIMO et TAYLOR (1982)
4	$k(J \ln J - J + 1)$	$k \ln J$	$\frac{k}{J}$	LIU et al.(1994)
5	$\frac{k}{2}\left(\frac{J^2-1}{2} - \ln J\right)$	$\frac{k}{2}\left(J - \frac{1}{j}\right)$	$\frac{k}{2}\left(1 + \frac{1}{j^2}\right)$	KALISTE et ROTHERT (1999)
6	$k(J-1)\ln \frac{J}{2}$			DOLL et SCHWEIZERHOF (2000)
7	$\frac{k}{32}\left(J^2 - \frac{1}{J^2}\right)^2$	$\frac{k}{8}\left(J^3 - \frac{1}{J^5}\right)$	$\frac{k}{8}\left(\frac{5}{J^6}J^3 + 3J^2\right)$	ANSYS(2000)
8	$\frac{9k}{2}\left(J^{\frac{1}{3}} - 1\right)^2$	$3k\left(J^{-\frac{2}{3}} - J^{-\frac{4}{3}}\right)$	$2k\left(J^{-\frac{5}{3}} - J^{-\frac{7}{3}}\right)$	MARC(2003)

III-4-2-1 Modèle Néo-Hookéen

Ce modèle a été élaboré à partir de la théorie statistique en considérant que le caoutchouc vulcanisé est un réseau tridimensionnel de longues chaînes moléculaires connectées en quelques points. Le modèle Néo Hookéen permet d'avoir une bonne corrélation pour des taux de déformation modérés (jusqu'à 50%), mais il n'est pas adapté à la prise en compte des grandes déformations. Dans ce cas, l'énergie de déformation ne tient compte que du premier terme de la série de RIVLIN.

$$\Psi(I_1, J) = C_{10}(I_1 - 3) = \frac{1}{2}\mu(I_1 - 3) + \frac{\kappa}{2}(J - 1)^2 \quad (\text{V-62})$$

μ est le module de cisaillement noté souvent G avec $G=E/3$ où E représente le module d'Young du matériau.

En terme des élongations principales le modèle Néo Hookéen devient :

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \frac{1}{2}\mu(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + \frac{1}{2}\kappa(J - 1)^2 \quad (\text{V-63})$$

III-4-2-2 Modèle de MOONEY-RIVLIN

Le second cas particulier du développement de RIVLIN correspond au modèle phénoménologique de MOONEY-RIVLIN [89 - 91], très utilisé dans l'industrie des élastomères. Ce modèle tient compte des deux premiers termes du développement de RIVLIN, ce qui permet d'écrire :

$$\Psi(I_1, I_2, J) = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + \frac{1}{2}\kappa(J - 1)^2 \quad (\text{V-64})$$

En terme des élongations principales, l'expression précédente peut se réécrire sous la forme :

$$\Psi(I_1, I_2, J) = C_{10}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_{01}(\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2} - 3) + \frac{1}{2}\kappa(J - 1)^2 \quad (\text{V-65})$$

C_{10} et C_{01} sont des propriétés matériaux tels que :

$$\text{Avec } C_{10} = \frac{\mu}{2} \text{ et } \kappa = \frac{2(C_{10} + C_{01})}{1 - 2\nu} \quad (\text{V-66})$$

Le second invariant est ajouté pour essayer de rendre compte de la non linéarité initial comme une perturbation du réseau idéal due aux enchevêtrements des chaînes et qui se traduit par un terme perturbateur I_2 .

Le modèle de MOONEY-RIVLIN donne une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux jusqu'à des taux de déformation de l'ordre de 150%. Par contre, dans le cas des élastomères chargés en noir de carbone son utilisation peut donner des moins bonnes corrélations. Dans ce cas on utilise souvent le modèle de YEOH [92].

Remarque

Lorsque le taux d'allongement devient élevé, l'énergie de déformation ne peut plus être traduite par l'expression de MOONEY-RIVLIN, il faut dans ce cas prendre d'autres termes, par exemple les quatre premiers pour avoir un meilleur accord avec l'expérience.

$$\Psi(I_1, I_2, J) = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{02}(I_2 - 3)^2 + C_{03}(I_2 - 3)^3 + \frac{1}{2}\kappa(J - 1)^2 \quad (\text{V-67})$$

III-4-2-3 Modèle de YEOH

Le modèle phénoménologique de YEOH appliqué à des élastomères chargés en noir de carbone est issu de la constatation expérimentale que $\frac{\partial \Psi}{\partial I_2}$ est négligeable dans le cas de ces mélanges, YEOH a alors fait l'hypothèse simplificatrice $\frac{\partial \Psi}{\partial I_2} = 0$, et a proposé une énergie de déformation à trois coefficients, où le second invariant n'apparaît pas. L'énergie de déformation proposée s'écrit sous la forme générale suivante :

$$\Psi(I_1, J) = \sum_{i=1}^3 C_{i0}(I_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \kappa_i (J - 1)^{2i} \quad (\text{V-68})$$

$$\text{Avec } C_{10} = \frac{\mu}{2}, \kappa_1 = \frac{2C_{10}}{1-2\mu}, \kappa_2 = \frac{2C_{20}}{1-2\mu}, \kappa_3 = \frac{2C_{30}}{1-2\mu}$$

La relation liant les trois constantes C_{10} , C_{20} et C_{30} et la suivante :

$$\mu = 2C_{10} + 4C_{20}(I_1 - 3) + 6C_{30}(I_1 - 3)^2 \text{ avec } : (C_{10} > 0, C_{30} > 0 \text{ et } C_{20} < 0)$$

III-4-2-4 Modèle d'OGDEN

Le modèle d'OGDEN [93 - 95] donne une énergie de déformation formulée en terme des élongations principales $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ et décrit les variations de ces dernières de la configuration de référence à la configuration actuelle:

$$\Psi = \Psi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) + \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \kappa_i (J - 1)^{2i} \quad (\text{V-69})$$

Avec $2\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i \alpha_i$ et $\mu_i \alpha_i > 0 \quad \forall i = 1, n$

Les contraintes principales de CAUCHY s'expriment alors dans le cas d'un matériaux incompressible par :

$$\sigma_a = \sum_{i=1}^3 \mu_i \lambda_a - p, \quad a = 1, 2, 3 \quad (\text{V-70})$$

Pour tenir compte de l'incompressibilité du matériau il convient de remplacer λ_a par $\bar{\lambda}_a$ avec

$$\bar{\lambda}_a = J^{-1/3} \lambda_a \quad (\text{V-71})$$

En général il est possible d'obtenir une très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux pour $n=3$, en général au delà de $n=3$ cette loi devient assez instable.

Le modèle d'OGDEN donne une identification plus stable par rapport au modèle polynomial, un meilleur lissage des résultats expérimentaux est obtenu jusqu'à des taux de déformation assez élevés allons jusqu'à 700%.

III-4-2-5 Modèle d'ARRUDA-BOYCE

Lorsque les élongations sont importantes, une approche non gaussienne, fondée sur la fonction de Langevin est utilisée, en effet, pour des extensions importantes, l'hypothèse de chaîne très longue par rapport à l'extension peut être remplacée par celle d'un nombre quelconques de segments, ce qui remplace la répartition gaussienne par une fonction de Langevin inversée, et introduit un raidissement de la courbe en fin de traction, traduisant l'extensibilité de la chaîne.

Le modèle à huit chaînes d'ARRUDA et BOYCE [96, 97] repose sur la théorie statistique non gaussienne de chaînes moléculaires. Dans ce modèle, le réseau de chaînes est distribué suivant les quatre directions privilégiées correspondant aux sommets d'un cube inscrit dans la sphère unité comme le montre la figure suivante :

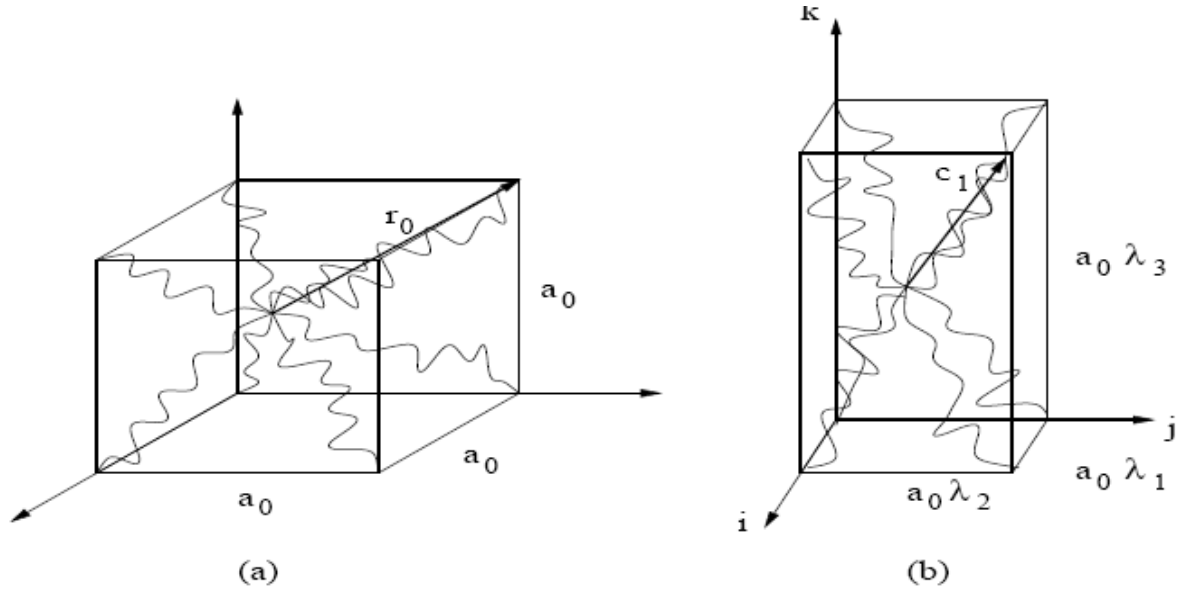


Figure V-3 : Modèle à huit chaînes : (a) configuration initial, (b) configuration déformée

La densité d'énergie de déformation est exprimée sous la forme suivante :

$$\Psi = \mu \lambda_L^2 \left[y \beta(y) + \ln \left(\frac{\beta(y)}{\sinh \beta(y)} \right) \right] + \frac{1}{2} k \left[\frac{(J^2 - 1)}{2} - \ln(J) \right] \quad (\text{V-72})$$

μ et λ_L sont des paramètres matériaux.

λ_L est l'élongation maximale de la chaîne : $\lambda_L = \frac{r_l}{r_0}$ avec $r_l = nl$ et $r_0 = \sqrt{nl}$ d'où $\lambda_L = \sqrt{n}$.

L'élongation d'une chaîne est toujours donnée par : $\lambda_{chaîne} = \frac{r_{chaîne}}{r_0}$ avec $r_{chaîne}$ la longueur actuelle de la chaîne et r_0 , sa longueur initiale.

y est la fonction de Langevin définie par : $y = \ell(\beta) = \coth(\beta) - \frac{1}{\beta}$

β est l'inverse de la fonction de Langevin donnée sous la forme : $\beta = \ell^{-1} \left(\sqrt{\frac{I_1}{3n}} \right)$

Pour un réseau à 8 chaînes centré dans un cube de côté a_0 (fig. V-3):

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} r_0 \quad \text{et} \quad \vec{c}_1 = \frac{a_0}{2} \lambda_1 \vec{i} + \frac{a_0}{2} \lambda_2 \vec{j} + \frac{a_0}{2} \lambda_3 \vec{k}$$

Avec \vec{c}_1 est le vecteur chaîne. D'où $r_{chaîne}$ sera égale à :

$$\lambda_{chaîne} = \frac{a_0}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda_{chaîne} = \frac{r_{chaîne}}{r_0} = \frac{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{3}} = \frac{I_1^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{3}} \quad (\text{V-73})$$

$$\text{Et } y = \frac{I_1^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{3}\lambda_L} \quad (\text{V-74})$$

La forme polynomiale de l'énergie de déformation d'un tel modèle s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Psi(I_1, J) = \mu & \left[\frac{1}{2}(I_1 - 3) + \frac{1}{20\lambda_L^2}(I_1^2 - 9) + \frac{11}{1050\lambda_L^4}(I_1^3 - 27) + \frac{19}{7050\lambda_L^6}(I_1^4 - 81) + \frac{519}{673750\lambda_L^8}(I_1^5 - 243) \right] + \\ & + \frac{1}{2}k \left[\frac{(J^2 - 1)}{2} - \ln(J) \right] \end{aligned} \quad (\text{V-75})$$

III-4-2-6 Modèle de GENT-THOMAS

GENT et THOMAS [98] ont choisi d'ajouter au modèle Néo Hookéen une fonction logarithmique du second invariant :

$$\Psi(I_1, I_2, J) = C_1(I_1 - 3) + C_2 \ln \frac{I_2}{3} + \frac{1}{2} \kappa (J - 1)^2 \quad (\text{V-76})$$

III-4-2-7 Modèle de HART-SMITH

Dans les années 60, HART-SMITH [99] propose un modèle empirique sous la forme d'une énergie de déformation reproduisant le raidissement final des matériaux élastomères dans le domaine des grandes déformations. La forme qu'il donne à Ψ est la suivante :

$$\Psi(I_1, I_2, J) = C_1 \int \exp[C_2(I_1 - 3)^2] dI_1 + C_3 \ln \left(\frac{I_2}{3} \right) + \frac{1}{2} \kappa (J - 1)^2 \quad (\text{V-77})$$

Où C_1 , C_2 et C_3 sont trois paramètres matériels. Dans cette équation, le premier terme du membre de droite décrit la réponse globale du matériau: il ne dépend que du premier invariant. Le second terme faisant intervenir I_2 provient des travaux de GENT et THOMAS [97] et permet d'améliorer le modèle dans le domaine des déformations modérées (inférieures à 150%). Ce modèle est adapté à un niveau important de déformation allant jusqu'à 500%

IV- DEMARCHE DE LA MODELISATION

La modélisation du comportement hyperélastique des caoutchoucs requiert une méthodologie spécifique car il n'existe pas, à l'inverse de l'élasticité linéaire isotrope en petites déformations, de loi de comportement universelle utilisable pour toutes les formulations.

Pour établir l'expression de la densité d'énergie de déformation représentative du matériau étudié, la démarche suivante est nécessaire [87]:

1- Analyse du problème :

La modélisation du comportement hyperélastique d'un élastomère ne peut être réalisée dans de bonnes conditions si on ne connaît pas le ou les simulations numériques prévues pour le dimensionnement de la pièce. Il est utile de connaître outre la géométrie de la pièce ou de la structure à calculer, les conditions aux limites, les conditions de chargements (déplacements, forces, température, pression,...).

2- L'établissement d'une base de données expérimentales:

Pour ce faire, on utilise généralement des essais mécaniques simples : essais de traction et de compression uniaxiale, de cisaillement ou des tractions équibiaxiales. Ces essais permettront d'établir un ensemble de couples contraintes-élongations qui seront utilisés pour l'identification des coefficients de la loi de comportement. Suivant l'élastomère testé et la température d'essai, des protocoles expérimentaux spécifiques devront être suivis rigoureusement. Les essais utilisés dans notre cas sont des essais de traction uniaxiale.

3- identification des coefficients hyperélastiques du modèle et choix de la loi de comportement :

Pour une forme d'énergie de déformation choisie à priori, on calcule «un jeu de coefficients» permettant de rendre compte de l'ensemble des expériences faites précédemment.

Le logiciel d'identification permettant de faire ce travail est utilisé plusieurs fois en augmentant le nombre de constantes, ou en changeant la forme de l'énergie de déformation initialement choisie. L'expression de l'énergie s'approchant le plus de l'expérimentation (essais en vidéotraction), sans être toute fois trop complexe sera choisie.

Pour limiter les temps de calcul et les instabilités numériques il est souhaitable de travailler avec des lois de comportement avec un nombre de coefficients limité.

On choisira de préférence des potentiels où interviennent des coefficients sous forme linéaire, ces lois sont en général beaucoup plus stables numériquement.

$$\text{Moindres carrés: } e = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{\sigma_i^{th}}{\sigma_i^{exp}} \right)^2 \quad (\text{V-92})$$

σ_i^{th} : L'ensemble des points théoriques dépendants des paramètres de la loi choisie

σ_i^{exp} : L'ensemble des points des courbes d'essai.

4- L'application de la loi de comportement retenue aux essais de vidéo traction en utilisant le Logiciel de modélisation (FEMLAB).

5- Comparaison des courbes expérimentales force déplacement et les courbes obtenues par intégration de la contrainte PK1 sur l'une des extrémités de l'éprouvette.

6- Application des lois de comportement retenues précédemment aux éprouvettes utilisées pour les essais d'identification du comportement nominal seul et les éprouvettes utilisées pour le suivi de fissuration.

7- Voir la distribution de contraintes au fond de l'entaille.

V- MODELISATION SOUS FEMLAB

V-1 Identification du comportement local (vrai) des matériaux

Nous avons réalisé une identification du comportement vrai ou local des matériaux en utilisant la technique de la vidéotraction. Ces essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur une machine de traction MTS, sur laquelle le système Vidéotraction a été adapté.

Le système Vidéotraction est composé d'une caméra CCD équipée de 2 objectifs avec son pied motorisé, d'éclairages spécifiques et d'un ordinateur comprenant entre autres une carte graphique.

Le principe de fonctionnement du logiciel Vidéotraction est basé sur le suivi de barycentres de taches (2, 4 ou 5 suivants le type de mesure désiré). Il permet également de piloter la machine d'essai pour réaliser des essais à vitesse de déformation vraie constante ou à contrainte vraie constante, et au final d'obtenir des courbes contrainte vraie/déformation vraie. Il fonctionne sur de nombreux types d'essais (traction, compression, fluage), avec de nombreux types d'éprouvettes (altères, films, barreaux, sablier). La cellule de force permet des mesures de force jusqu'à 500 N. Les éprouvettes sont maintenues durant l'essai par des mors pneumatiques prévenant le glissement de l'éprouvette durant l'essai.

Pour nos essais de vidéotraction, quatre marques ont été disposées à proximité du plan médian d'une éprouvette haltère dans un domaine restreint de la zone utile [77].

La géométrie de l'éprouvette ainsi que le mode de disposition des taches sont présentées sur la figure suivante :

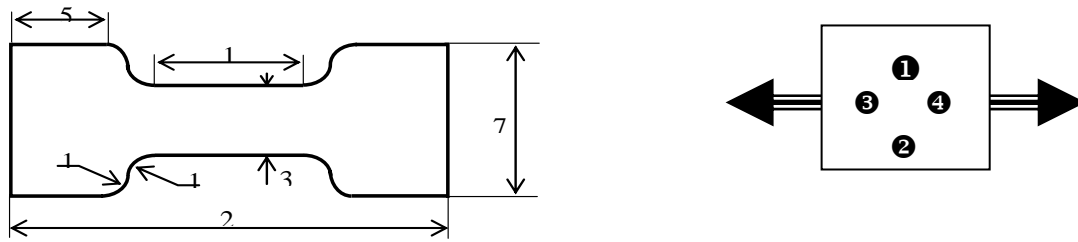


Figure V-4 : Caractéristiques dimensionnelles et dispositions des taches sur l'éprouvette de vidéotraction

Les deux taches, figurées ① et ②, disposées parallèlement au sens de sollicitation permettent le calcul de la composante longitudinale (ε_{vL}) de la déformation. Les deux autres ③ et ④, disposées perpendiculairement à la sollicitation conduisent à l'expression de la composante transverse (ε_{vT}). En supposant que la déformation dans l'épaisseur est égale à sa valeur mesurée dans le sens de la largeur, la dimension de la section locale peut être évaluée à chaque instant selon la relation :

$$S(t) = S_0(1 + \varepsilon_{vT})^2 \quad (\text{V-93})$$

Ce type d'essai était la base de données expérimentale qui nous a servi à l'identification des différents coefficients élastiques utilisés lors de la modélisation du comportement en fissuration des élastomères.

L'inconvénient majeur de la vidéotraction réside dans le fait que de sérieux problèmes d'acquisition et de traitement en temps réel du signal apparaissent pour des vitesses de sollicitations rapides et lorsque les évolutions de formes sont importantes. Pour cela nous n'avons pas pu continuer l'acquisition jusqu'à la rupture totale de l'échantillon vu que nos matériaux subissent des déformations importantes particulièrement dans le cas des caoutchoucs naturels.

La série de courbes des deux figure V-5 et V-6 montre l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie issue des essais de vidéotraction sur les échantillons de SBR et de NR respectivement. Pour les deux types de matériaux, les courbes se situent dans le même ordre que dans le cas du comportement global avec le même effet observé on ce qui concerne le taux, le type de charge et de leur traitement de surface.

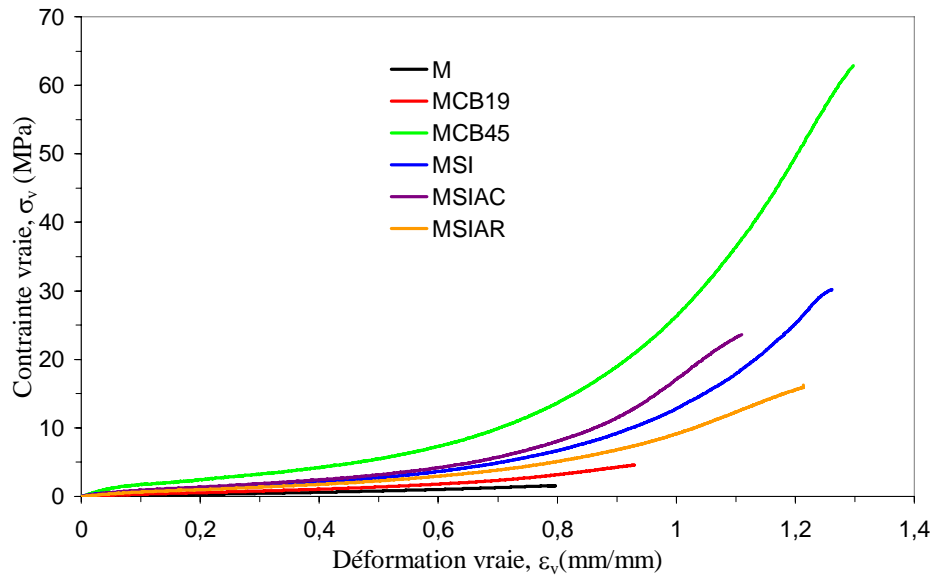


Figure V-5 : Courbes contraintes- déformations vraies des caoutchoucs SBR ($\dot{\epsilon} = 0.017 \text{ s}^{-1}$)

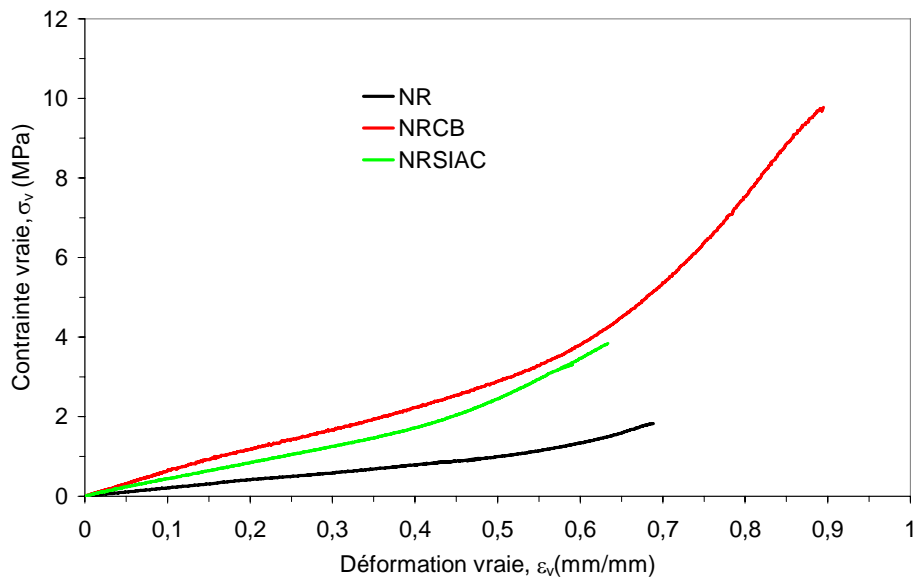


Figure V-6 : Courbes contrainte- déformation vraies des caoutchoucs NR ($\dot{\epsilon} = 0.017 \text{ s}^{-1}$)

V-2 Identification des coefficients hyperélastiques et choix de la loi de comportement

L'identification des paramètres hyperélastiques passe par un processus classique d'optimisation qui vise à minimiser la différence entre les résultats de calculs et les résultats expérimentaux. Les coefficients ont été optimisés à partir d'essais de vidéotraction.

Dans le cadre de la modélisation, plusieurs lois hyperélastiques ont été testées (Néo-Hookéen, MOONEY-RIVLIN, ARRUDA-BOYCE, YEOH,...) afin de chercher la loi de comportement qui donne la bonne corrélation entre les simulations numériques et les essais réalisés. La technique de recherche du jeu de coefficients élastiques pour les différentes lois hyperélastiques testées est la méthode des moindres carrés. Les résultats obtenus sont implantés dans un logiciel de modélisation par éléments finis appelé Comsol Multiphysique ou FEMLAB.

Les différentes lois hyperélastiques testées sont :

- Loi de RIVLIN généralisée :

$$\psi = \psi(I_1, I_2) = \sum_i \sum_j C_{ij} (I_1 - 3)(I_2 - 3) \quad (\text{V-94})$$

Tableau V-2: Différentes lois hyperélastiques issues de la loi de Rivlin généralisée

Modèles	C _{ij} : Coefficients hyperélastiques								
Néo-Hookéen	C ₁₀								
MOONEY-RIVLIN (MOONEY 1940)	C ₁₀	C ₀₁							
RIVLIN (1 ^{er} ordre 3 coefs) (TCHOEGL 1971)	C ₁₀	C ₀₁	C ₁₁						
RIVLIN (2 ^{ème} ordre 3 coefs) (ISIHARA 1951)	C ₁₀	C ₀₁		C ₂₀					
RIVLIN (2 ^{ème} ordre 3 coefs) (2)	C ₁₀	C ₀₁			C ₀₂				
RIVLIN (2 ^{ème} ordre 4 coefs)	C ₁₀	C ₀₁	C ₁₁	C ₂₀					
RIVLIN (2 ^{ème} ordre 5 coefs) (JAMES et Al 1975)(3)	C ₁₀	C ₀₁	C ₁₁	C ₂₀	C ₀₂				
(YEOH 1993)	C ₁₀	C ₀₁		C ₂₀				C ₃₀	
BIDERMAN (1975)	C ₁₀	C ₀₁		C ₂₀				C ₃₀	
RIVLIN (3 ^{ème} ordre 4 coefs) (2)	C ₁₀	C ₀₁			C ₀₂			C ₃₀	C ₀₃
RIVLIN (3 ^{ème} ordre 5 coefs) (JAMES et Al 1975) (1)	C ₁₀	C ₀₁	C ₁₁	C ₂₀				C ₃₀	
RIVLIN (3 ^{ème} ordre 5 coefs)(2) (HAUPT et SEDLAN 2001)	C ₁₀	C ₀₁	C ₁₁		C ₀₂			C ₃₀	
RIVLIN (3 ^{ème} ordre 9 coefs) (JAMES et Al 1975) (2)	C ₁₀	C ₀₁	C ₁₁	C ₂₀	C ₀₂	C ₁₂	C ₂₁	C ₃₀	C ₀₃

- Modèle d'ARRUDA-BOYCE:

$$\psi = \mu \sum \frac{C_i}{\lambda_L^{2i-2}} (I_1^i - 3^i) = \mu \left[\frac{1}{2} (I_1 - 3) + \frac{1}{20\lambda_L^2} (I_1^2 - 9) + \frac{11}{1050\lambda_L^4} (I_1^3 - 27) \right] \quad (\text{V-95})$$

- Modèle d'OGDEN du 1^{er} ordre :

$$\psi = \psi(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \frac{C_1}{C_2} (\lambda_1^{C_2} + \lambda_2^{C_2} + \lambda_3^{C_2} - 3) \quad (\text{V-96})$$

Les lois hyperélastiques les plus simples qui s'approchent mieux du comportement vrai des matériaux avec leurs coefficients hyperélastiques issus de l'identification sous Excel en utilisant la méthode des moindres carrés sont données dans le tableau suivant :

Tableau V-3: Résultats de l'identification des lois et des coefficients hyperélastiques

Matériaux	Lois et coefficients hyperélastiques
M	$\psi = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{02}(I_2 - 3)^2 + C_{03}(I_2 - 3)^3$ $C_{10} = 3,0578\text{E} - 07, \quad C_{01} = 0,25247584, \quad C_{02} = 0,0437473$
MCB19	$\psi = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2$ $C_{10} = 4,9602\text{E} - 06, \quad C_{01} = 0,46719595, \quad C_{20} = 0,02373284$
MCB45	$\psi = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{11}(I_1 - 3)(I_2 - 3)$ $C_{10} = 0,14394128, \quad C_{01} = 1,41054927, \quad C_{11} = 0,26926915$
MSI	$\psi = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2$ $C_{10} = 0,26654112, \quad C_{01} = 0,52808724, \quad C_{20} = 0,04341525$
MSIAC	$\psi = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{11}(I_1 - 3)(I_2 - 3)$ $C_{10} = 0, \quad C_{01} = 0,76706396, \quad C_{11} = 0,20348995$
MSIAR	$\psi = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 + C_{02}(I_2 - 3)^2 + C_{11}(I_1 - 3)(I_2 - 3)$ $C_{10} = 0,02387249, \quad C_{01} = 0,68937745, \quad C_{11} = 0,08260342, \quad C_{02} = C_{20} = 0$
NR	$\psi = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 + C_{30}(I_1 - 3)^3$ $C_{10} = 0, \quad C_{01} = 0,36240155, \quad C_{20} = 0, \quad C_{30} = 0,00718169$
NRCB	$\psi = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 + C_{30}(I_1 - 3)^3$ $C_{10} = 0,04650138, \quad C_{01} = 1,01526406, \quad C_{30} = 0,08939442, \quad C_{20} = 0$
NRSIAC	$\psi = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 + C_{30}(I_1 - 3)^3$ $C_{10} = 0, \quad C_{01} = 0,7277786, \quad C_{30} = 0,00841559, \quad C_{20} = 0,06113666$

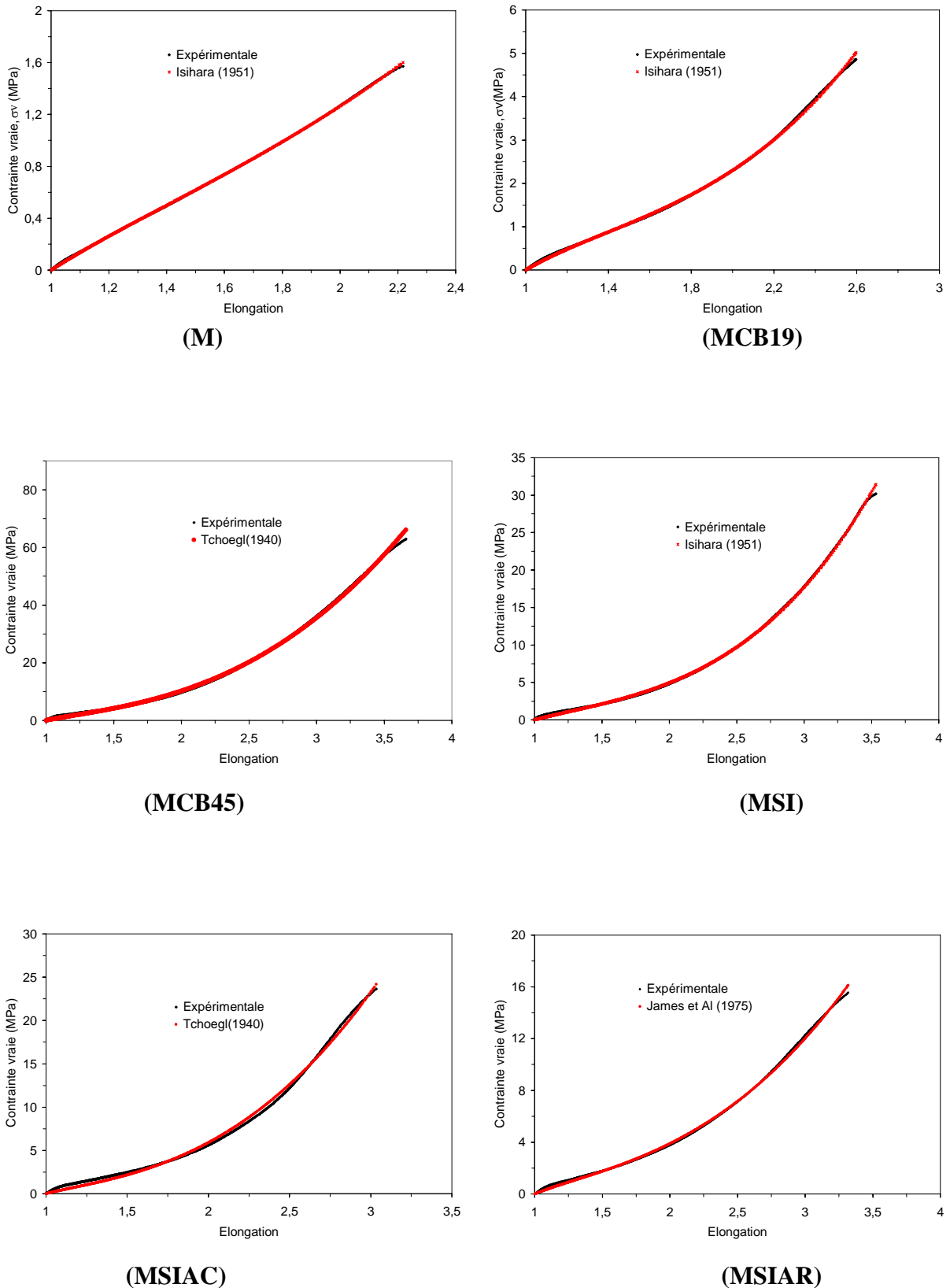


Figure V-7 : Lissage des courbes expérimentales par les différentes lois hyperélastiques choisies pour les matériaux SBR

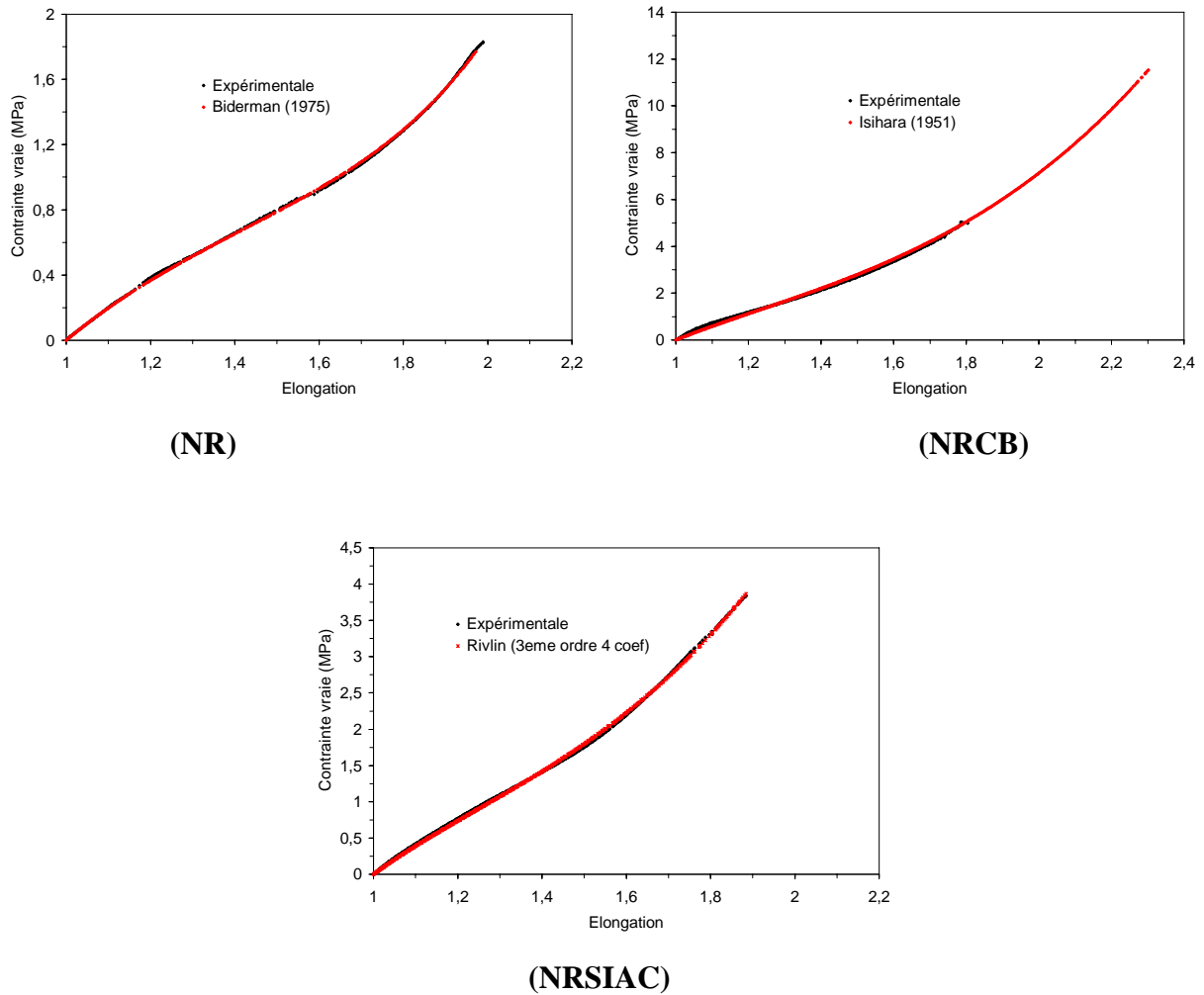
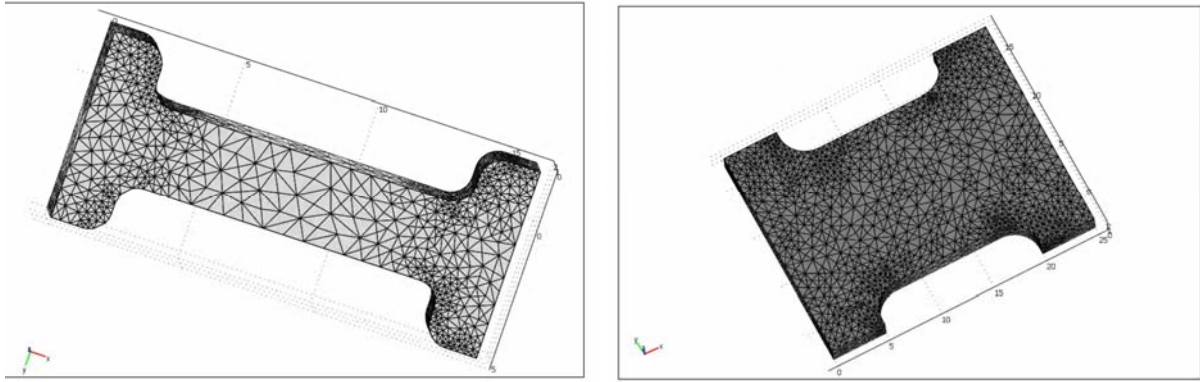


Figure V-8 : Lissage des courbes expérimentales par les différentes lois hyperélastiques choisies pour les matériaux NR

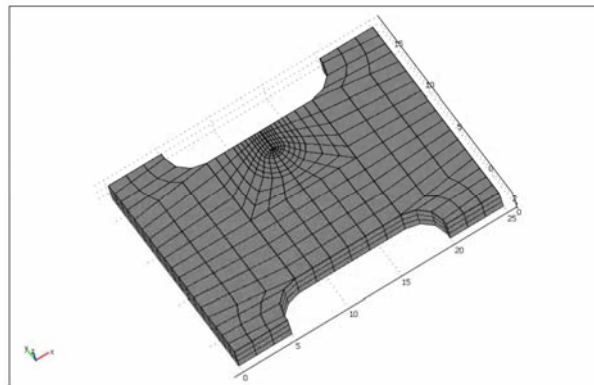
V-3 Résultats et interprétations

Après avoir effectué un lissage des différentes lois hyperélastiques avec les courbes expérimentales du comportement vrai des matériaux, les lois ainsi que les paramètres hyperélastiques retenues pour chaque matériau sont injectées dans un code de calcul qui a été mis en place sous comsol multiphysics ou FEMLAB. Le maillage choisi dans le cas des éprouvettes de vidéotraction et celles du comportement global est un maillage triangulaire sur toute la structure, alors que dans le cas des éprouvettes entaillées nous avons choisi de partager la structure en plusieurs sous domaines. Le maillage autour de l'entaille est rendu le plus fin possible alors que loin de cette dernière, le maillage est grossier. La figure V-9 montre le type de maillage choisi pour chaque géométrie.



a) Eprouvette de vidéotraction

b) Eprouvette du comportement nominal



c) Eprouvette entaillée

Figure V-9 : Maillage choisi pour chaque géométrie

Le code de calcul réalisé sous FEMLAB est d'abord appliqué pour les essais de vidéotraction (comportement vrai), car notre identification a été faite sur la base du comportement vrai des matériaux. Une comparaison des courbes forces - déplacements déjà obtenues expérimentalement avec celles obtenues par modélisation doit être réalisée.

Si les deux courbes sont proches, on passe au calcul sur la géométrie utilisée pour le comportement global et celle entaillée. Pour cette dernière, le déplacement imposé doit être inférieur au déplacement pour lequel la fissure commence à se propager car la loi de comportement choisi ne tient pas compte de la propagation de fissure.

Les courbes expérimentales forces - déplacements ne doivent pas être très loin des courbes issus de la modélisation si non il faut modifier la loi de comportement.

Les figures V-10, V-11 et V-12 montrent une comparaison des courbes expérimentales à celles issues de la modélisation pour une matrice SBR non chargée. Les forces dans ce dernier cas sont obtenues à partir de l'intégral des contraintes de PK2 sur les frontières chargées.

On voit que les forces calculées ne sont pas très loin des valeurs mesurées des essais ce qui indique un bon choix de la loi de comportement et des coefficients hyperélastiques.

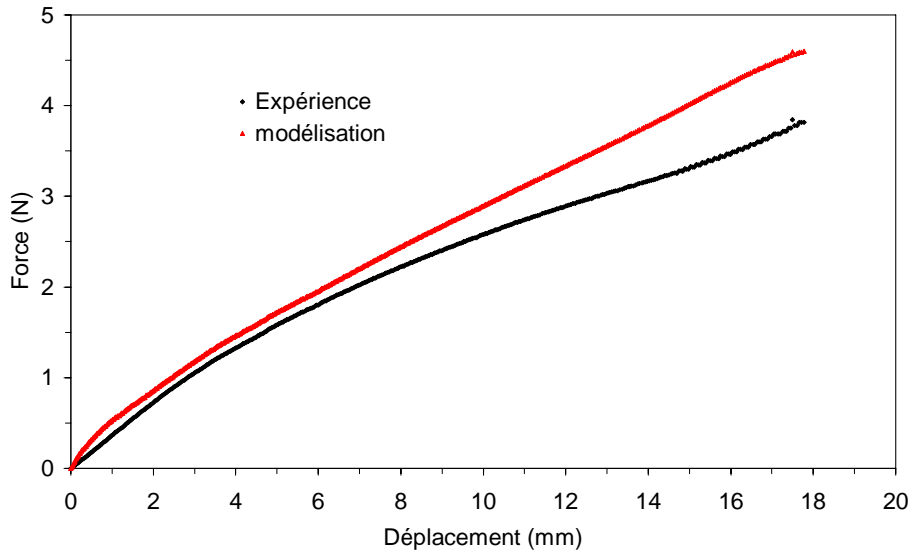


Figure V-10 : Courbes de comportement vrai de la matrice SBR (M)

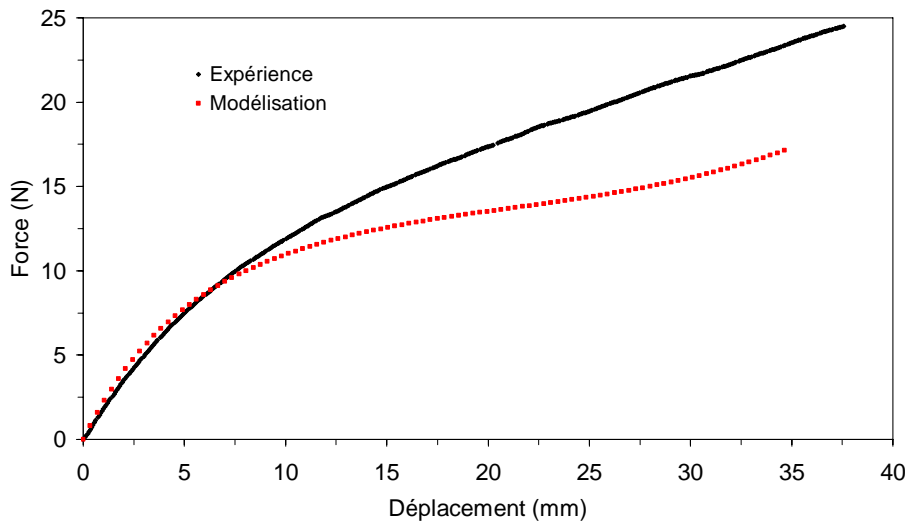


Figure V-11 : Courbes de comportement nominal de la matrice SBR (M)

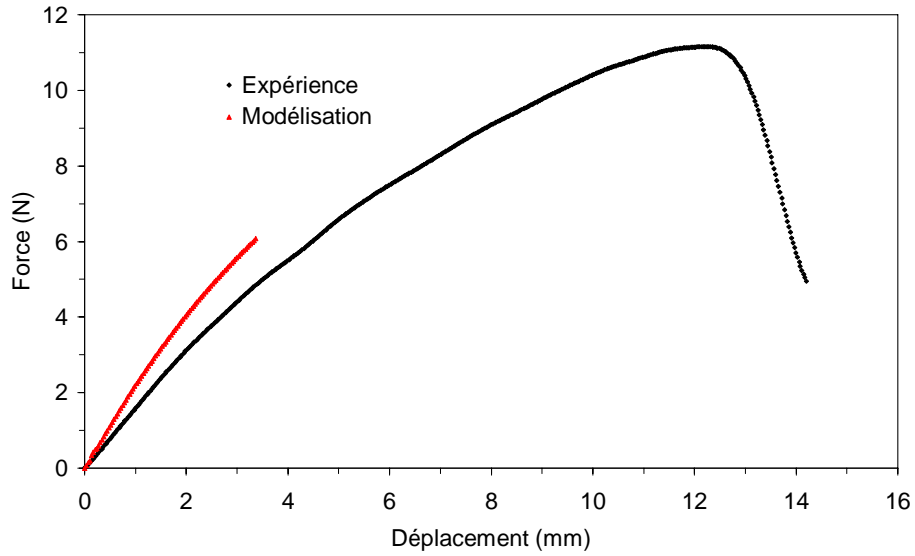


Figure V-12 : Courbes de suivi de fissuration (éprouvette entaillée) de la matrice SBR (M)

La visualisation du champ de contrainte en fond de fissure (figure V-13) montre que les contraintes ne sont pas uniformément distribuées mais il y'a des zones de concentration de contrainte à partir desquelles la fissure commencera à se propager.

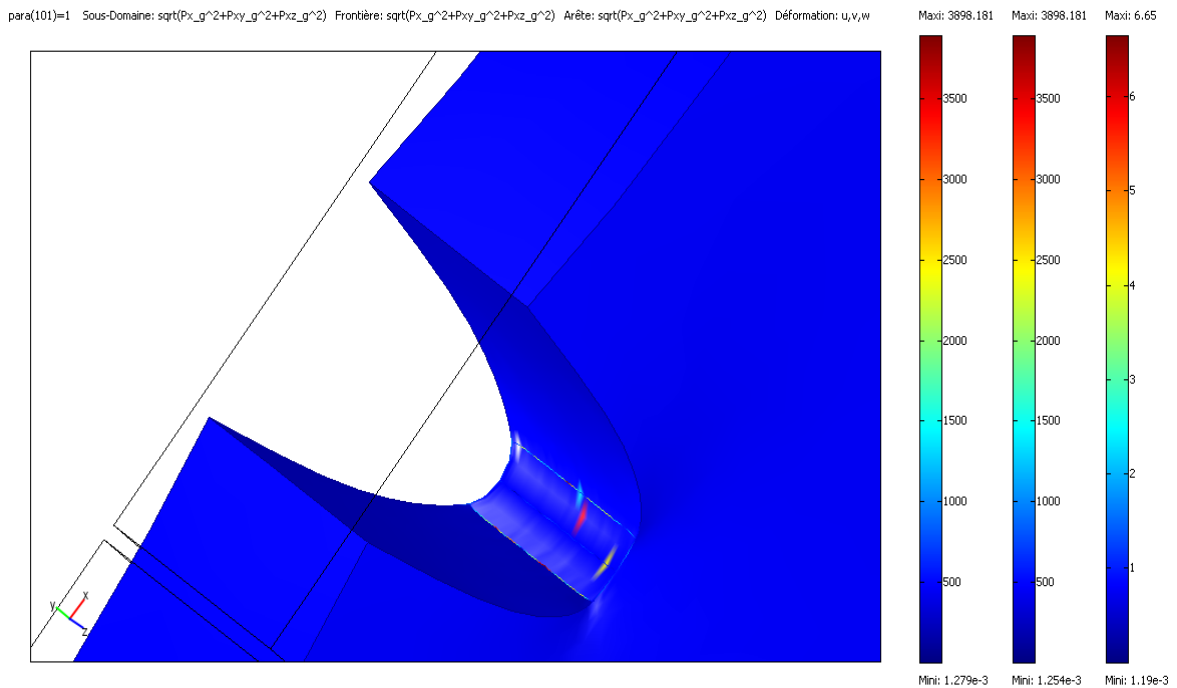


Figure V-13 : Champ de contrainte en fond de fissure pour un SBR non chargé (M)

La figure V-14 montre une comparaison de la courbe force- déplacement récupérée des essais de vidéotraction sur un SBR chargé de 45phr de noir de carbone (MCB45) et celle issue de la modélisation du comportement vrai du même matériau.

On observe une bonne corrélation entre calcul et expérience pour des allongements inférieurs à 300% même si le module à l'origine est légèrement sous-estimé. La différence s'accroît au dessus d'un déplacement de 300.

L'utilisation de la même loi avec les mêmes valeurs des coefficients hyperélastiques dans le cas du comportement nominal (fig. V-15) et le cas des éprouvettes entaillées (fig. V-16) donne des courbes force- déplacement proches de la courbe expérimentale. Alors que dans le cas de l'éprouvette entaillée, la loi de comportement choisie commence à s'éloigner rapidement de la courbe expérimentale. Des observations semblables sont obtenues dans le cas du SBR chargé de silice traitée par un agent de couplage ce qui montre les grandes difficultés rencontrées dans le choix de la loi hyperélastique qui peut exprimer le comportement du matériau dans les trois cas d'essais réalisés. D'autre part l'observation du champ de contrainte en fond de fissure montre l'apparition d'une zone de forte concentration de contrainte et c'est à partir de cette zone que la fissure va commencer à se propager (fig. V-17). Des observations similaires peuvent être tirées dans le cas du SBR chargé de silice traitée par un agent de recouvrement (MSIAR).

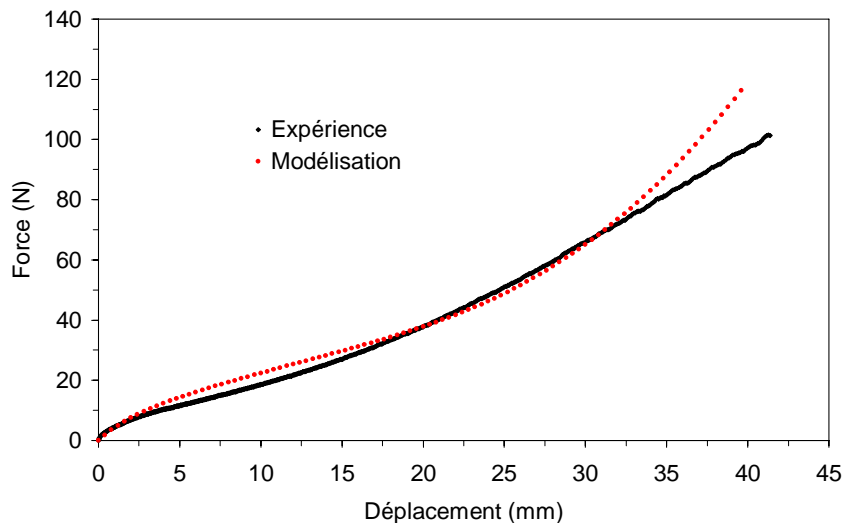


Figure V-14 : Courbes de comportement vrai du MCB45

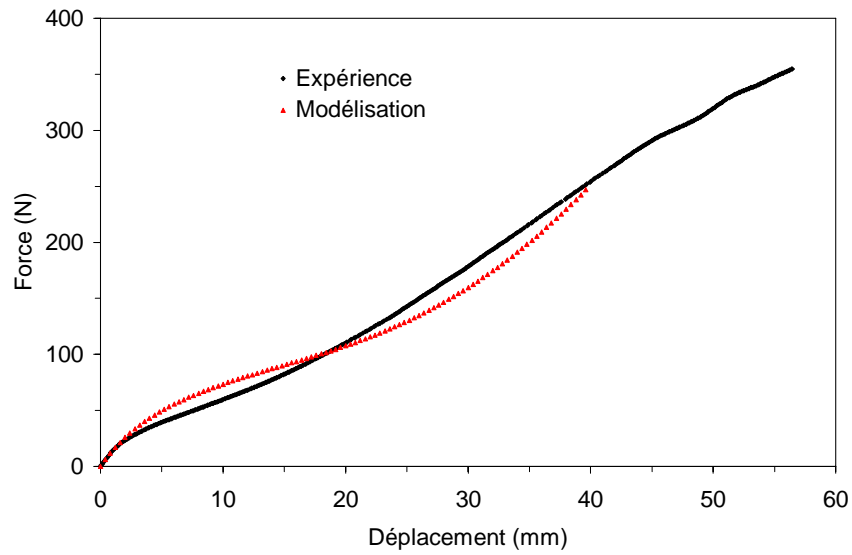


Figure V-15 : Courbes de comportement nominal du MCB45

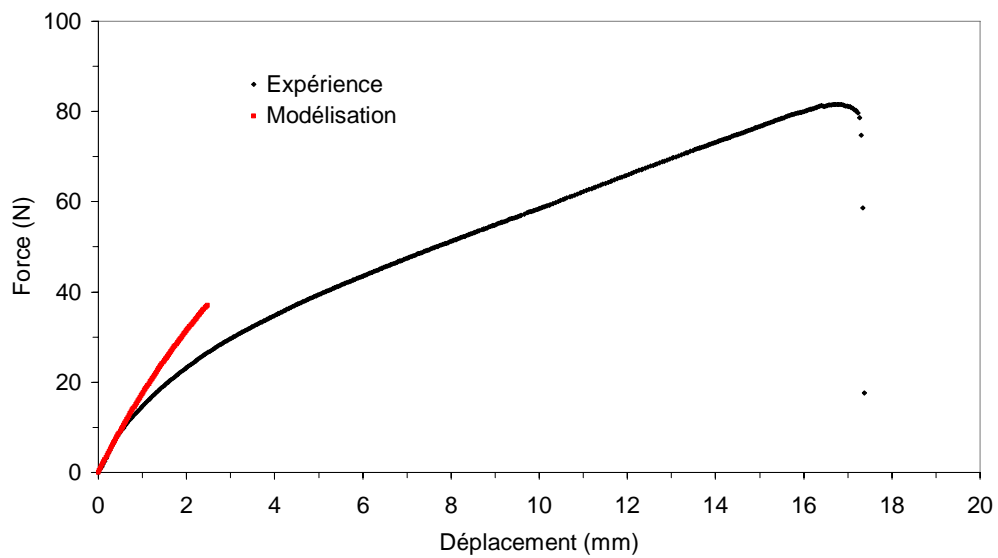


Figure V-16 : Courbes de suivi de fissuration (éprouvette entaillée) du MCB45

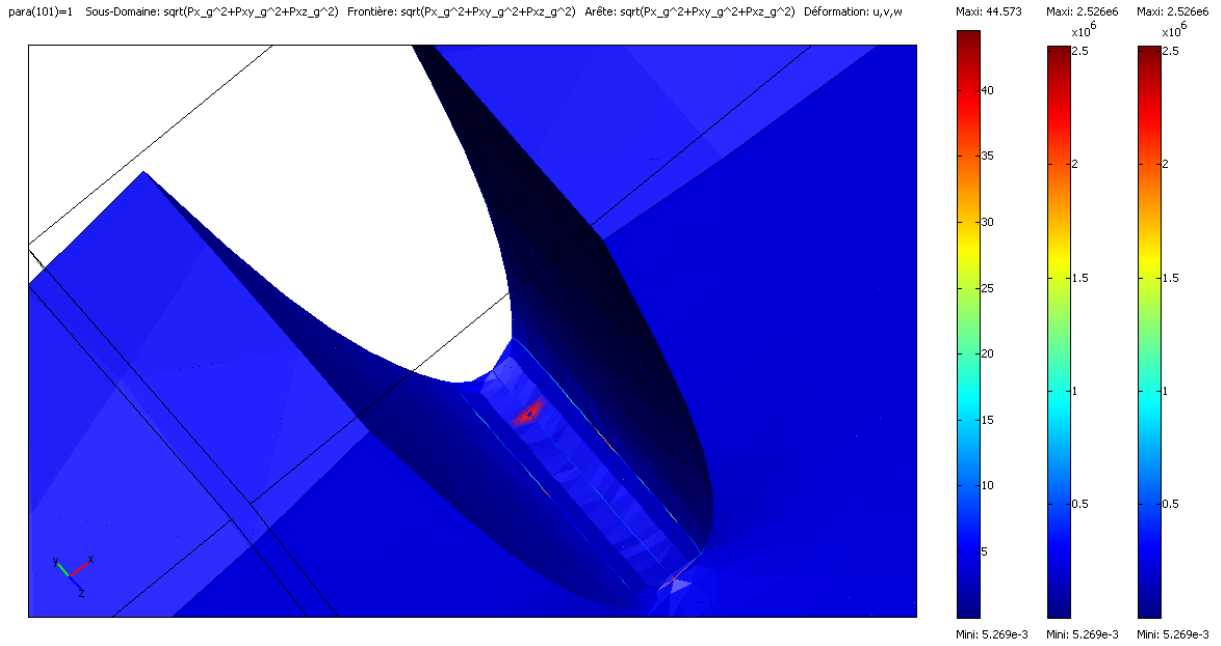


Figure V-17 : Champ de contrainte en fond de fissure pour le (MCB45)

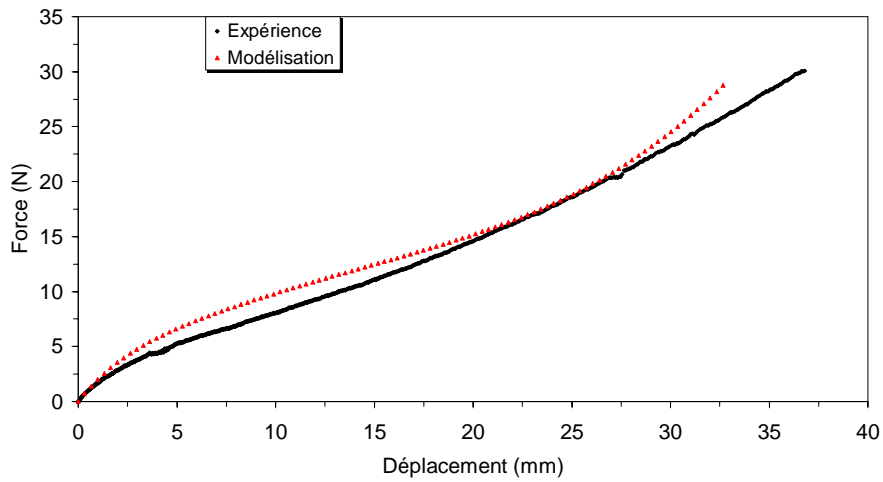


Figure V-18 : Courbes de comportement vrai du MSIAR

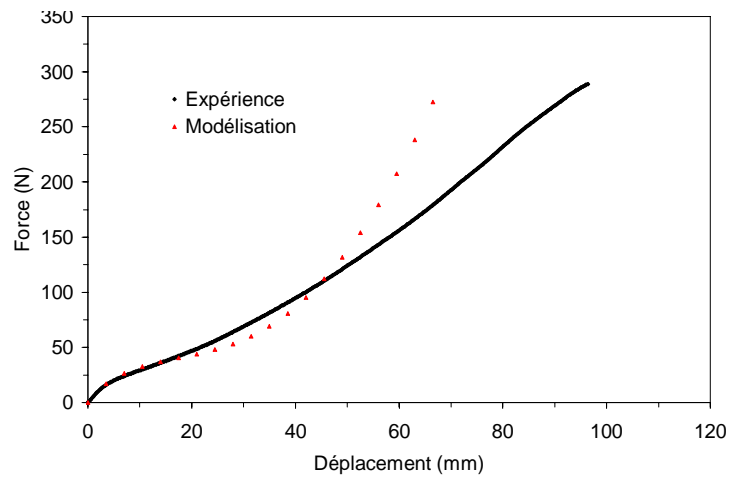


Figure V-19 : Courbes de comportement nominal du MSIAR

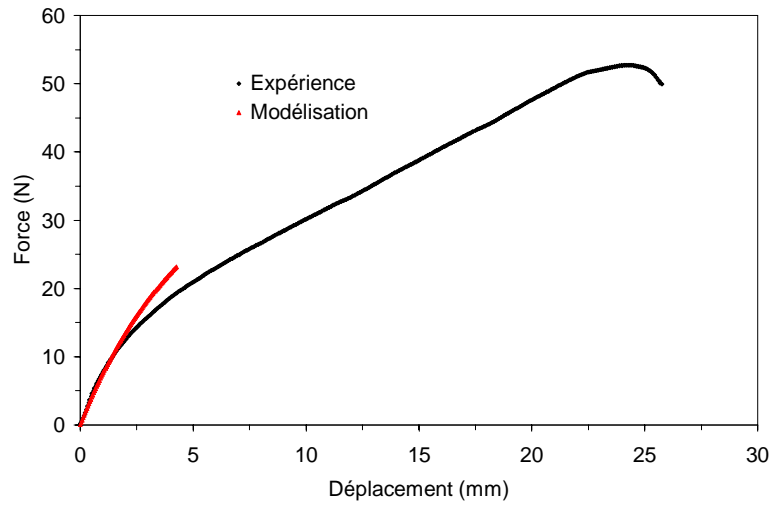


Figure V-20 : Courbes de suivi de fissuration (éprouvette entaillée) du MSIAR

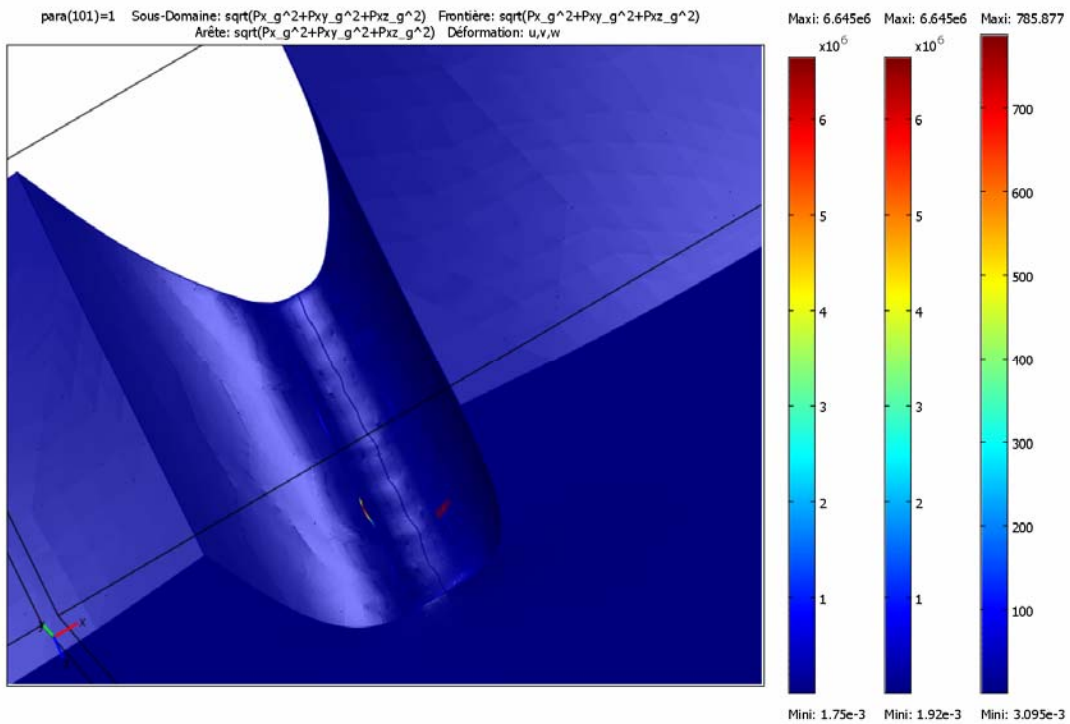


Figure V-21 : Champ de contrainte en fond de fissure pour un SBR chargé de silice (MSIAR)

VI- CONCLUSION

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédant sur les modes de propagation de fissure dans le cas des matériaux chargés ont montré que ces modes de fissuration ne sont pas dus directement à la présence des amas de charge en fond de fissure mais, à des phénomènes de relaxation et de concentration de contraintes qui sont amplifiés par la présence des charges. Pour cela nous avons réalisé cette modélisation dans le but de simuler le comportement à la rupture observé expérimentalement. Les lois constitutives hyperélastiques présentés faisant intervenir un certain nombre de paramètres matériau, les lois de comportements et des coefficients hyperélastiques correspondants sont identifiées à partir des essais de comportement vrai des matériaux (vidéotraction). Après identification, une modélisation du comportement à la rupture des caoutchoucs SBR est réalisée sous consol multiphysics ou FEMLAB dans le but de visualiser le champ de contrainte en fond de fissure.

La démarche proposée nous a permis de visualiser le champ de contrainte en fond de fissure avant que cette dernière commence à se propager. L'analyse des résultats a permis de mettre en évidence l'existence d'une forte concentration de contrainte en pointe de l'entaille avant l'amorçage de la fissure. Cette concentration est plus importante dans le cas des matériaux chargés.

La difficulté majeur rencontrée dans ce travail de modélisation est que les courbes de comportement vrai sur lesquelles on a effectué l'identification ne traduit pas le comportement des matériaux jusqu'à la rupture vu que le système vidéotraction utilisé ne permet pas de continuer l'acquisition jusqu'à la rupture à cause des très grandes déformations à la rupture que peuvent atteindre les matériaux. Pour cette raison les lois retenues ne peuvent pas traduire parfaitement le comportement des matériaux.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était d'étudier le comportement à la rupture des élastomères chargés avec différents types de charges. Deux types d'élastomères ont été étudiés: un qui cristallise sous contrainte (NR) et un autre qui ne se cristallise pas (SBR). Deux types de charges ont été étudiés: le noir de carbone et la silice. Des essais classiques de traction sur des éprouvettes non entaillées ont été réalisées afin de mettre en évidence l'effet des différents paramètres de l'étude sur le comportement en traction des matériaux. Pour étudier le comportement en fissuration des matériaux, nous avons réalisés des tests de suivi de fissuration sur des éprouvettes entaillées en traction monotone. Le mode de propagation de fissure a été étudié en fonction du taux et du type de charge (noir de carbone et silice) du type de traitement de surface et de la vitesse de traction. Les résultats d'essai de traction aussi bien que les observations de la propagation des fissures des échantillons entaillés pendant l'étrirage ont mené aux conclusions suivantes:

- En termes d'énergie de rupture, les caoutchoucs NR sont beaucoup plus efficaces que les matériaux SBR, à cause de leur capacité de cristallisation.
- Les échantillons examinés des matrices de SBR ou de NR entaillés développent des propagations de fissures non déviées avec une même influence de la vitesse de déformation, c.-à-d. une rupture plus facile quand la vitesse de déformation diminue. Dans le cas du NR, ce comportement pourrait être dû à la gamme élevée de vitesse de déformation étudiée qui ne permet pas une cristallisation sous contrainte suffisante.
- L'introduction des charges dans la matrice SBR ou la matrice NR favorise l'amplification de contrainte, et donc la localisation de contrainte en fond des fissures des échantillons entaillés. Ce qui favorise alternativement la déviation de la fissure. On n'observe pas une telle déviation de fissure avec l'échantillon non entaillé, ce qui indique l'importance des hétérogénéités de contrainte dans le mécanisme de rupture.
- La déviation de fissure observée avec les échantillons entaillés est favorisée par la grande vitesse de déformation dans le cas du SBR chargé, alors que dans le NR chargé, la déviation est favorisée par les faibles vitesses de déformation. Ainsi, la déviation dans les NR est commandée par la cristallisation, qui est un processus lent, alors qu'elle est due à l'orientation de chaîne de polymère dans les SBR, qui est gêné par des mécanismes de relaxation.

- En terme de densité d'énergie de rupture, le SBR chargé de silice traitée par un agent de recouvrement est le plus efficace. Ainsi, une interface faible entre la silice et le SBR peut se rompre facilement. Ceci peut sembler paradoxal puisqu'une telle interface faible ne favorise pas l'amplification de contrainte ; Ce phénomène est expliqué par le fait que cette interface favorise la dissipation d'énergie avant la rupture.

- Si on compare les NR chargés de noir de carbone à ceux chargés de silice, on peut remarquer que l'énergie de rupture la plus élevée est également obtenue dans le cas des charges de silice. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'interface charge- matrice dans le cas des charges de silice est plus faible que dans le cas d'un agent de couplage. Les résultats présentés ont également démontré l'aspect cinétique de la rupture, et des mécanismes impliqués : la relaxation du polymère, la cristallisation (pour le NR), et la décohésion charge -matrice, tous étant fortement mis en corrélation. Ceci démontre le besoin d'une modélisation mécanique prenant en considération tous ces aspects avec leur dépendance de temps, si on veut une meilleure compréhension des phénomènes observés.

Nous avons également réalisé des essais de suivi de fissuration sur des éprouvettes entaillées des SBR chargés après avoir effectué une démulinisation de ces dernières avant introduction de l'entaille. Les images enregistrées ont montré un grand changement dans le comportement à la rupture ainsi que dans le mode d'amorçage et de propagation de fissure de ces matériaux. La résistance à la rupture de tous les matériaux a considérablement diminuée et la fissure prend un chemin droit ou peu dévié. Cela confirme que la présence des charges dans le matériau modifie considérablement son comportement à la rupture à cause des interactions charges - matrice ainsi que les interactions charges - charges. Le matériau non démulinisé est plus résistant à la rupture et la fissure prend un chemin dévié. Mais, si la microstructure du matériau se trouve modifiée par un processus d'endommagement (décohésion, cavitation, rupture des agglomérats,...), le matériau devient moins résistant et son comportement peut être même proche du comportement d'un matériau non chargé.

L'observation des faciès de rupture des matériaux chargés de silice ou de noir de carbone sous MEB a pu donner un aperçu encore plus clair sur les modes de propagation de fissure déjà observés macroscopiquement. Ces observations ont conduit aux constatations suivantes:

- Les agglomérats de charge n'existent pas uniquement à l'origine des zones de propagation des fissures déviées mais, elles sont un peu par tout dans la faciès de rupture. Les spectres de microanalyse EDS et les cartographies d'analyse chimique ont montré que dans

les zones en pointe de fissure il existe aussi les éléments constitutifs de la matrice pur vulcanisée (Soufre, Zinc,...).

- Les modes de propagation de fissure observés dans le cas des matériaux chargés ne sont pas dus directement à la présence des amas de charge en fond de fissure mais, à des phénomènes de relaxation et de concentration de contraintes qui sont amplifiés par la présence des charges.

Une modélisation simplifiée a été proposée en premier lieu pour appréhender le comportement à la rupture observé expérimentalement. Nous avons construit un modèle simplifié prenant en compte la géométrie des échantillons et les lois de comportement qui ont été identifiées à partir du comportement local des matériaux. Ce modèle a été validé numériquement en comparant les résultats expérimentaux à un calcul éléments finis complet réalisé sous comsol multiphysics ou FEMLAB. La démarche proposée nous a permis de visualiser le champ de contrainte en fond de fissure avant que cette dernière commence à se propager et cela après avoir effectué une vérification des lois de comportement choisis sur les différents types d'essais réalisés. La difficulté majeure rencontrée dans ce travail de modélisation est que les courbes de comportement vrai sur lesquelles on a effectué l'identification des lois de comportement ne traduit pas le comportement des matériaux jusqu'à la rupture vu que le système vidéotraction utilisé ne permet pas de continuer l'acquisition jusqu'à la rupture à cause des très grandes déformations à la rupture que peuvent atteindre les matériaux. Pour cette raison les lois retenues ne peuvent pas traduire parfaitement le comportement des matériaux.

L'analyse des résultats a permis de mettre en évidence l'existence d'une forte concentration de contrainte en pointe de l'entaille avant l'amorçage de la fissure. Cette concentration est plus importante dans le cas des matériaux chargés.

On retiendra de ce travail que la modélisation du comportement à la rupture de ces matériaux est un problème particulièrement complexe d'où différentes perspectives se dégagent :

- L'identification déjà faite n'est pas définitive et il faut essayer d'ajuster encore les paramètres matériaux avec des courbes de vidéotraction allant jusqu'à la rupture et aussi l'utilisation d'autre type d'essais (cisaillement, compression,...) pour une meilleure identification.

- Modéliser les essais en fissuration en ajoutant des hétérogénéités au fond de l'entaille qui tiennent compte de la présence des charges et de la cristallisation dans le cas du NR.

- Choisir des lois de comportement visco-hyperélastiques plutôt que les lois hyperélastiques pour tenir en compte l'effet de la propriété de viscoélasticité des matériaux.

ANNEXE A1

APPROCHE GENERALE : THEORIE GENERALISEE D'ANDREWS

Les premiers éléments de la théorie généralisée de la mécanique de la rupture furent introduits, à partir des résultats expérimentaux sur la rupture des polymères. Cette théorie a permis des développements dans le cas des métaux et des problèmes d'adhésion. Il considère une plaque infinie d'épaisseur constante B , contenant une fissure centrale de longueur a (a étant donc la seule dimension finie) soumise à un chargement uniforme à l'infini. Il s'agit globalement de décrire le problème en utilisant deux variables: la densité d'énergie de déformation loin du défaut et la longueur de fissure comme variable dimensionnelle.

On écrit par hypothèse que la densité d'énergie de déformation locale en un point M de coordonnées (X, Y) sous la forme :

$$W(M) = W_0 \cdot f(x, y, W_0) \quad (\text{A1-1})$$

W_0 est la densité d'énergie de déformation loin du défaut, f une fonction de distribution et x et y sont des coordonnées adimensionnelles du point P exprimées par :

$$x = X/a \quad \text{et} \quad y = Y/a$$

La propagation de la longueur de fissure va provoquer une modification de cette densité d'énergie de déformation. Si la propagation a lieu à W_0 constant, cette variation peut s'écrire :

$$\frac{dW(M)}{da} = W_0 \left[\frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial a} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial a} \right] \quad (\text{A1-2})$$

C'est-à-dire, avec la définition des variables réduites :

$$\frac{dW(M)}{da} = -\frac{W_0}{a} \left[x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} \right] \quad (\text{A1-3})$$

$$\text{Et finalement } \frac{dW(M)}{da} = -\frac{W_0}{a} g(x, y, W_0) \quad (\text{A1-4})$$

g étant une autre fonction.

La variation totale de l'énergie de déformation sur le volume V est donc :

$$\frac{dE}{da} = \int_V \frac{dW}{da} dV \quad (\text{A1-5})$$

Et puisque $dV = B.dX.dY = a^2 .B.dx.dy$ il s'ensuit :

$$\frac{dE}{B.da} = -W_0.a \iint g(x, y, W_0).dx.dy \quad (\text{A1-6})$$

Ce qui donne finalement :

$$-\frac{dE}{Bda} = 2.k(W_0).W_0.a \quad (\text{A1-7})$$

Le facteur 2 étant introduit ici afin que cette relation soit comparable à l'expression (7).

Notons, en toute rigueur, que le membre de gauche de la relation (7) n'est équivalent au paramètre J que si la variation est calculée à déplacement constant (travail des forces extérieures nul). A charge constante, il faudrait plutôt adopter la même démarche en travaillant avec l'énergie complémentaire. Sur ce point, le développement d'ANDREWS semble ambigu, puisqu'à priori, W_0 est ici contrôlé par la contrainte.

Néanmoins, le même raisonnement à l'énergie complémentaire conduirait à une formulation analogue et nous pouvons alors écrire que :

$$\frac{dU^*}{dA} = J = 2.k(W_0).W_0.a \quad (\text{A1-8})$$

Dans le cas particulier d'une plaque de dimensions finies, a n'est plus la seule dimension finie et la densité locale d'énergie de déformation s'exprime alors, en réduisant les coordonnées par rapport à toutes les dimensions finies, de la manière suivante :

$$W(P) = W_0.f\left(\frac{X}{a}, \frac{Y}{a}, \frac{X}{w}, \frac{Y}{w}, \frac{X}{L}, \frac{Y}{L}, \dots, W_0\right) \quad (\text{A1-9})$$

Où w et L sont respectivement la largeur et la longueur de la plaque, ce qui conduit par la même démarche que précédemment au paramètre énergétique J :

$$J = N\left(W_0, \frac{a}{w}, \frac{a}{L}, \dots\right).W_0.a \quad (\text{A1-10})$$

Andrews a appliqué sa théorie à la rupture des polymères. Cette application a été réalisée sans prendre en compte les effets liés à la géométrie. Des exemples de fonctions $k(W_0)$ obtenues sont représentées en figure II-19. Il obtient pour des faibles densités d'énergie de déformation ($W_0 \rightarrow 0$) une valeur de k proche de π , en accord avec la relation de GRIFFITH.

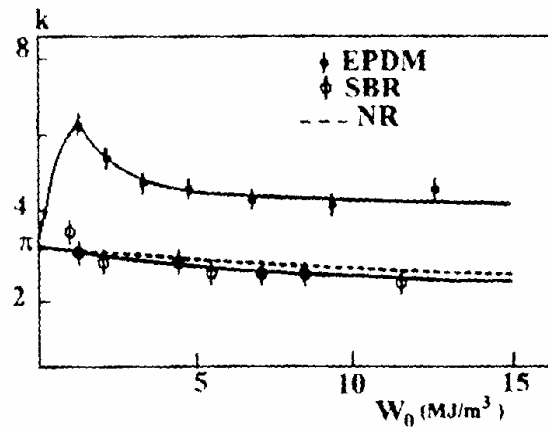


Figure (1) : Evolution de k en fonction de W_0 pour 3 types de polymères

L'intérêt de la théorie d'ANDREWS réside dans le fait qu'elle est une généralisation à des matériaux aux comportements non linéaires (toujours avec l'hypothèse d'élasticité mais sans limitation de l'amplitude des déformations) de la formulation proposée par GRIFFITH. Cependant, son utilisation nécessite la connaissance de $k(W_0)$ qu'il est nécessaire de déterminer ou expérimentalement (plusieurs échantillons) ou numériquement puisque ANDREWS ne donne pas d'expression analytique de cette fonction.

ANNEXE A2**LE CAOUTCHOUC NATUREL: HISTORIQUE**

Contrairement aux métaux, les élastomères, et en particulier le caoutchouc naturel, sont apparus tardivement en Europe. Pour mieux en comprendre les raisons, nous présentons un bref résumé des étapes ayant marqué l'histoire de ces matériaux. Cette partie permettra ainsi de comprendre pourquoi ces matériaux sont encore assez peu connus et n'ont été étudiés que depuis moins d'un demi-siècle par les mécaniciens.

En 1496, lors d'un de ses voyages en Amérique (Haïti), Christophe Colomb fait mention, dans ces notes de voyage, d'un jeu de balle qu'affectionnaient les indiens. Véritablement intrigué par cette matière, Christophe Colomb en a rapporté un échantillon à la reine Isabelle (Espagne) qui finançait son expédition.

Le scientifique français Charles Marie de La Condamine (1701-1774) lors de son expédition en Amérique du sud découvrit l'Hévéa brésilien, l'arbre à caoutchouc. Il observa l'emploi de cette substance par les Indiens pour la fabrication de torches et autres utilisations (balles, bottes, etc.). Il rapporte des échantillons de latex en Guyane française, mais son utilisation reste limitée en raison de sa sensibilité au froid et à la chaleur.

Le crédit des premières études scientifiques sur le caoutchouc revient à l'ingénieur français Fresneau (1703-1770), qui décrivit l'hévéa, pratiqua la saignée et étudia le latex. Le caoutchouc faisait son entrée sur la scène française.

Il s'ensuivit une longue histoire pleine de rebondissements présentée ici par ordre chronologique :

En 1770 : fabrication des premières gommes à effacer en Grande-Bretagne (Priestley),

En 1819 : procédé de "mastication" pour plastifier le caoutchouc (Hancock),

En 1834 : bandages de roues en caoutchouc compact (Charles Diez),

En 1839 : mise au point de la vulcanisation par Charles Goodyear, multiplication des applications,

En 1876 - 1877 : première transplantation de l'Hévéa brasiliensis en Asie à Ceylan,

En 1888 : pneumatiques pour vélo (John B. Dunlop),

En 1892 : pneumatiques démontables pour vélo et auto (André et Edouard Michelin),

En 1909 : premier brevet pour la fabrication de caoutchouc synthétique en Allemagne (Fritz Hoffmann),

En 1940 : fabrication des caoutchoucs de silicone,

En 1946 : pneu radial (Michelin), qui va supplanter le pneu conventionnel à structure croisée,

En 1952 : début de la véritable ère industrielle des caoutchoucs "synthétiques",

En 1950 – 2000 : très forte croissance de la production automobile stimulant l'industrie du pneumatique et de la pièce technique en caoutchouc,

Pendant les années 50 : apparition du premier élastomère thermoplastique de synthèse: le polyuréthane thermoplastique,

En 1963 : les caoutchoucs d'éthylène – propylène (EPM et EPDM),

En 21e siècle : l'histoire extraordinaire du caoutchouc continue. Les volumes de matières premières utilisés n'ont jamais été aussi importants et les produits fabriqués, aussi sophistiqués.

L'utilisation du caoutchouc naturel reste aujourd'hui très présente dans l'industrie. Malgré l'apparition des élastomères synthétiques dans les années 1950, il est difficilement remplaçable pour certaines applications (pneumatiques avion ou poids lourd, support moteur,...). En 2003, la production annuelle de caoutchouc naturel est de 8 millions de tonnes contre 11 millions de tonnes pour le caoutchouc synthétique. La production du caoutchouc naturel garde un avantage déterminant par rapport au caoutchouc synthétique produit industriellement : elle participe pleinement à la réduction des gaz émis à effet de serre.

ANNEXE A3

APPLICATION DE QUELQUES LOIS HYPERELASTIQUES A UN ESSAI DE TRACTION SIMPLE

Le tenseur de déplacement en description lagrangienne dans le cas d'un essai de traction simple est donné par :

$$U = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A3-1})$$

et le tenseur de Cauchy-Green droit sera :

$$C = U^2 = \begin{pmatrix} \lambda_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3^2 \end{pmatrix} \quad \text{avec } \lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2} \quad (\text{A3-2})$$

$$\text{D'où } U = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-1/2} \end{pmatrix} \quad \text{et } C = \begin{pmatrix} \lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-1} \end{pmatrix} \quad (\text{A3-3})$$

Les invariants I_1, I_2, I_3 du tenseur de Cauchy-Green droit C seront donc:

$$\begin{cases} I_1 = \text{trace}(C) = C : I = C_{11} + C_{22} + C_{33} \\ I_2 = \frac{1}{2} \left([\text{trace}(C)]^2 - \text{trace}(C^2) \right) = \frac{1}{2} \left(I_1^2 - \text{trace}(C^2) \right) = \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2} = \lambda^{-2} + 2\lambda \\ I_3 = \text{Det}(C) = J^2 = 1 \end{cases} \quad (\text{A3-4})$$

Les contraintes principales s'expriment par :

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{\lambda f}{S_0} = 2 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda^2 \lambda^{-1}} \right) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + \lambda^{-1} \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \right) \\ &= 2 \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \right) \\ &= 2\lambda (1 - \lambda^{-3}) \left(\lambda \frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A3-5})$$

σ_1 Représente la contrainte vraie

La contrainte nominale sera alors :

$$\sigma_n = \frac{f}{S_0} = \frac{\sigma_1}{\lambda} \quad (\text{A3-6})$$

Modèle Néo Hookéen

$$\Psi = \Psi(I_1, J) = C_{10}(I_1 - 3) + \frac{1}{2}\kappa(J - 1)^2 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial I_1} = C_{10} \quad (\text{A3-7})$$

On remplaçant dans l'expression de σ_1 on trouve :

$$\sigma_1 = \frac{\lambda f}{S_0} = 2\lambda(1 - \lambda^{-3})\lambda C_{10} = 2\lambda^2 C_{10}(1 - \lambda^{-3}) = 2C_{10}(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (\text{A3-8})$$

Modèle de Mooney-Rivlin

$$\Psi(I_1, I_2, J) = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + \frac{1}{2}\kappa(J - 1)^2 \quad (\text{A3-9})$$

avec $\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} = C_{10}$ et $\frac{\partial \Psi}{\partial I_2} = C_{01}$

$$\sigma_1 = \frac{\lambda f}{S_0} = 2\lambda(1 - \lambda^{-3})\left(\lambda \frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_2}\right) = 2\lambda(1 - \lambda^{-3})(\lambda C_{10} + C_{01}) \quad (\text{A3-10})$$

La contrainte nominale sera donc :

$$\sigma_n = \frac{f}{S_0} = \frac{\sigma_1}{\lambda} = 2(1 - \lambda^{-2})(C_{10} + \lambda^{-1}C_{01}) \quad (\text{A3-11})$$

Si on considère le modèle de Mooney-Rivlin à 4 termes, on trouve :

$$\sigma_1 = 2\lambda(1 - \lambda^{-3})[\lambda C_{10} + C_{01} + 2C_{02}(I_2 - 3) + 3C_{03}(I_2 - 3)^2] \quad (\text{A3-12})$$

Modèle d'Arruda et Boyce

$$\Psi(I_1, J) = \mu \left[\frac{1}{2}(I_1 - 3) + \frac{1}{20\lambda_L^2}(I_1^2 - 9) + \frac{11}{1050\lambda_L^4}(I_1^3 - 27) + \frac{19}{7050\lambda_L^6}(I_1^4 - 81) + \frac{519}{673750\lambda_L^8}(I_1^5 - 243) \right] + \frac{1}{2}k \left[\frac{(J^2 - 1)}{2} - \ln(J) \right] \quad (\text{A3-13})$$

En ne gardant que les trois premiers termes

$$\Psi(I_1, J) = \mu \left[\frac{1}{2}(I_1 - 3) + \frac{1}{20\lambda_L^2}(I_1^2 - 9) + \frac{11}{1050\lambda_L^4}(I_1^3 - 27) \right] + \frac{1}{2}k \left[\frac{(J^2 - 1)}{2} - \ln(J) \right] \quad (\text{A3-14})$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} = \frac{\mu}{2} + \frac{2I_1}{20\lambda_L^2} + \frac{11 \times 3I_1^2}{1050\lambda_L^4} = \frac{\mu}{2} + \frac{I_1}{10\lambda_L^2} + \frac{33I_1^2}{1050\lambda_L^4} \quad (\text{A3-15})$$

$$\sigma_1 = \frac{\lambda f}{S_0} = 2\lambda(1 - \lambda^{-3}) \left(\lambda \frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \right) = 2\lambda(1 - \lambda^{-3}) \left[\lambda \left(\frac{\mu}{2} + \frac{I_1}{10\lambda_L^2} + \frac{33I_1^2}{1050\lambda_L^4} \right) \right]$$

$$\sigma_1 = 2\lambda(1 - \lambda^{-3}) \left[\lambda \left(C_{10} + \frac{I_1}{10\lambda_L^2} + \frac{33I_1^2}{1050\lambda_L^4} \right) \right] \quad (\text{A3-16})$$

Modèle de Yeoh

$$\Psi(I_1, J) = \sum_{i=1}^3 C_{i0} (I_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \kappa_i (J - 1)^{2i}$$

$$\Psi(I_1, J) = C_{10} (I_1 - 3) + C_{20} (I_1 - 3)^2 + C_{30} (I_1 - 3)^3 + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} \kappa_i (J - 1)^{2i} \quad (\text{A3-17})$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial I_1} = C_{10} + 2C_{20} (I_1 - 3) + 3C_{30} (I_1 - 3)^2 \quad (\text{A3-18})$$

$$\sigma_1 = \frac{\lambda f}{S_0} = 2\lambda(1 - \lambda^{-3}) \left(\lambda \frac{\partial \Psi}{\partial I_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial I_2} \right)$$

$$= 2\lambda(1 - \lambda^{-3}) \left[\lambda \left(C_{10} + 2C_{20} (I_1 - 3) + 3C_{30} (I_1 - 3)^2 \right) \right] \quad (\text{A3-19})$$

Références bibliographiques

- [1] J. RAMIER, «Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, Influence de la morphologie», Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2004)
- [2] S. WOLFF, «Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers», Rubber chemistry and technology, 69, p. 325-346, (1996)
- [3] P. SAAD, «Modélisation et identification du comportement non linéaire des cales en caoutchouc», Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003)
- [4] A. BENNANI, «Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice», Thèse de doctorat, Ecole de mine de paris, (2006)
- [5] M. KLUPPEL, G. HEINRICH, «Fractal structures in carbon black reinforced rubbers», Rubber chemistry technology, 68, p. 623-651, (1995)
- [6] A.R. PAYNE, «The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates», Journal of App. Poly. Science, 6, 368, (1962)
- [7] L. CHAZEAU, J.D. BROWN, L.C. YANYO, S.S. STERSTEIN, «Modulus recovery kinetics and other insights into the Payne effect for filled elastomers», Polymer Composites, 21, 202-222, (2000)
- [8] C. MOREAU, «Etude expérimentale et numérique de l'hyperélasticité avec prise en compte de la compressibilité. –Identification paramétrique inverse, –Application aux élastomères compacts : polychloroprène, mélanges à base de caoutchouc naturel», Thèse de doctorat, Université de Bretagne sud, (2000)
- [9] G. MARCKMANN, «Contribution à l'étude des élastomères et des membranes soufflées», Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, (2004)
- [10] G. M. BORRET, «Sur la propagation de fissure dans les élastomères». Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, Palaiseau, Novembre (1998)
- [11] Y. TANAKA, «Structural Characterization of Naturally Occurring cis- and trans-Polyisoprenes by ¹³C-NMR Spectroscopy», J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 44, 1 (1989)
- [12] E. H. ANDREWS, «Spherulite morphology in thin films of natural rubber», Proceedings of the Royal Society of London, A270, p. 232-241, (1962)
- [13] E. H. ANDREWS, P.J. OWENS, A. SINGH, «Microkinetics of lamellar crystallization in a long chain polymer», Rubber Chemistry and Technology, 45, p. 1315-1333, (1972)

- [14] P. J. FLORY, «Network structure and the elastic properties of vulcanized rubber», Chem. Rev., Vol. 35, pp. 51-75, (1944)
- [15] Y. TANAKA, «Structural Characterization of Naturally Occurring cis- and trans-Polyisoprenes by ¹³C-NMR Spectroscopy», J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 44, 1, (1989)
- [16] Y. MIYAMOTO, H. YAMAO AND K. SEKIMOTO, «Crystallization and Melting of Polyisoprene Rubber under Uniaxial Deformation», Macromolecules, 36, 6462 (2003)
- [17] B. ERMAN, P. FLORY, «Relationship between Stress, Strain, and Molecular Constitution of Polymer Networks: Comparison of Theory with Experiments», Macromolecules, Vol. 15, p. 806-811, (1982)
- [18] A.N GENT., «Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates», Transactions of the Faraday Society, 50, p. 521-533, (1954)
- [19] A.N GENT., S. KAWAHARA, J. ZHAO, «Crystallization and strength of natural rubber and synthetic cis-1.4-polyisoprene», Rubber Chemistry and technology, 71, p. 668-678, (1998)
- [20] C. W. BUNN, « molecular structure and rubber-like elasticity, 1 the cristal stucture of gutta-percha, rubber and polychloroprene », Proc. R. Soc. London, A18, 40 (1942)
- [21] S. TRABELSI, P.-A. ALBOUY AND J. RAULT, «Stress-induced Crystallization Around a Crack Tip in Natural Rubber», Macromolecules, 35, 10054 (2002)
- [22] S. TRABELSI, «Etude statistique et dynamique de la cristallisation des élastomères sous tension», thèse de doctorat, LPS, Orsay (2002)
- [23] N. SAINTIER, «Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé: mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure», Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2001)
- [24] A. LAPRA, «Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie, Paris IV, (1999)
- [25] J. B. DONNET, «Thechemical reactivity of carbons», Carbon, 6, 161, (1968)
- [26] L. LADOUCE, Y. BOMAL, «Dynamic Mechanical Properties of Precipitated Silica Filled Rubber: Influence of Morphology and Coupling Agent», Paper 33, Meeting of the rubber division, American Chemical Society, Dallas (2000)
- [27] L. MULLINS, «Effect of stretching on the properties of rubber», Rubber Chemistry and Technology, Vol. 21, p. 281-300, (1948)
- [28] L. MULLINS, N. R. TOBIN, «Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers», Rubber Chemistry and Technology, Vol. 30, p. 551-571, (1957)

- [29] L. MULLINS, «Softening of rubber by deformation», *Rubber Chemistry and Technology*, 42, p. 339-362, (1969)
- [30] A.R. PAYNE, «The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates», *Journal of App. Poly. Science*, 6, 368, (1962)
- [31] M.WANG, C. ET E. GUTH, «Statistical Theory of Networks of Non-Gaussian Flexible Chains, *J. Chem. Phys.*, Vol. 20, No. 7, p. 1144-1157, (1952)
- [32] L. MANDELKERN, «Crystallization of polymers». New York: McGraw-Hill, (1964)
- [33] P.MELE, S.MARCEAU, D.BROWN, Y. PUYDT and N.D.ALBEROLA, «Reinforcement effects in fractal structure filled rubber», *Polymer*, 43, 5577, (2002)
- [34] P.G. MAIER, D. GORITZ, «Molecular Interpretation of Payne effect», *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 49, 18, (1996)
- [35] L. BOKOBZA, O. RAPOPORT, «Silica and carbon black reinforcement of natural rubber», *Macromolecular symposia*, 194, p. 125-133, (2003)
- [36] M. THOMINE, «Relations viscoélasticité/tribologie des élastomères chargés. Applications aux joints d'étanchéité dans les roulements à billes», Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004)
- [37] S. TOKI, T. FUJIMAKI AND M. OKUYAMA, «Strain-induced Crystallization of Natural Rubber as Detected Real-time by Wide-angle X-ray Diffraction Technique», *Polymer*, 41, 5423 (2000)
- [38] C. E. INGLIS, «stresses in a plate due to the presence of cracks and sharps corners», *Trans. Inst. Naval Archit, London* ,55, 219, (1913)
- [39] A GRIFFITH, «The phenomena of rupture and flow in solids», *Phyl. Trans. Roy. c.*,vol. 221, p.33, (1920)
- [40] R.S. RIVLIN, A. G. THOMAS. «Rupture of rubbers: I characteristic energy for tearing», *Journal of Polymer Science*, 10, p.291-318, (1953)
- [41] G.R. IRWIN. «Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate», *Journal of Applied Mechanics*, 361-364, (1948)
- [42] G. BACRI, «Etude de l'interface entre deux polymères relation entre le profil de l'interface et l'énergie d'adhésion», thèse de doctorat, université de paris XI orsay, (1999)
- [43] W. F. BUSSE, «Fracture of rubber», *Ind. Eng. Chem.*, 26, 1194 (1934)
- [44] B. N. J. PERSSON, O. ALBOHR, G. HEINRICH, H. UEBA, «Crack propagation in rubber like materials», *Journal of physics: Condensed matter*, 1071-1142, (2005)
- [45] H.W. GREENSMITH, A. G. THOMAS, «Rupture of rubbers: III determination of tear properties», *Journal of Polymer Science*, 18, p.189-200, (1955)

- [46] H.W. GREENSMITH, «Rupture of rubbers: .X the change in stored energy on making a small cut in a test piece held in simple extension», *Journal of Applied polymer science*, 7, p. 993-1002, (1963)
- [47] E. H. ANDREWS, «Fracture of polymers», Oliver and Boyd ed., Edinburgh, p. 138, (1968)
- [48] E. H. ANDREWS, Y. FUKAHORY, «A generalized theory of fracture mechanics: part 3: prediction of fracture energies in highly extensible solids», *Journal of material science*, 12, p. 1307-1319, (1974)
- [49] J. C. HALPIN, «Fracture of amorphous polymeric solids: Reinforcement», *Journal of applied physics*, volume 35, number 11 (1964)
- [50] K. TSUNODA, J. J. C. BUSFIELD, C. K. L. DAVIES, A. G. THOMAS, «effect of material variables on the tear behavior of a non-crystallizing elastomer», *Journal of materials science*, 5187-5198, (2000)
- [51] G. M. BORRET, «Sur la propagation de fissure dans les élastomères», Thèse de doctorat, Ecole polytechnique, (2000)
- [52] G. J. LAKE, A. G. THOMAS, «The strength of highly elastic materials», *Proc. Roy. Oc.*, A300, p. 108-119, (1967)
- [53] G. J. LAKE, A. G. THOMAS, «Strength" in "Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components», 2nd edition, A. N. Gent, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, p. 99, (2001)
- [54] E. E. GDOUTOS, I. M. DANIEL, P. SCHUBEL, «Fracture mechanics of rubber», *Facta universitatis, Series: Mechanics, Automatic, Control and Robotics Vol. 3 N° 13*, p. 497-510, (2003)
- [55] K. REINCKE, W. GRELLMANN, R. LACH, G. HEINRICH, «Toughness optimization of SBR elastomers – use of fracture mechanics methods for characterization», Martin Luther University of halle wittenberg, department of engineering science, institute of materials science, Germany
- [56] M. L. WILLIAMS, R. F. LANDEL, J. D. FERRY, «The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids», *J. of Am. Chem. Soc.*, vol. 77, p. 3701-3707, (1955)
- [57] A.N. GENT, «Detachment of an elastic matrix from a rigid spherical inclusion», *J. of Mat. Sci.*, vol. 15, p. 2884-2888, (1980)
- [58] A. N. GENT, B. PARK, «Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion», *J. of Mat. Sci.*, vol. 19, p. 1947-1956, (1984)
- [59] M. NAIT ABDELAZIZ. R. G. NEVIERE. «Rupture et déchirement des élastomères», *Génie mécanique des caoutchoucs et des élastomères thermoplastiques*, Nancy, (1995)

- [60] M. NAIT ABDELAZIZ. «Contribution à l'étude de la déchirure des matériaux par approche globale et approche locale de la mécanique de la rupture», laboratoire de mécanique de Lille, (1997)
- [61] N. NAIT HOCINE, M. NAIT ABDELAZIZ, A. IMAD, «Fracture problems of rubber: J-integral estimation based upon an investigation on the strain energy density distribution as a local criterion», International journal of fracture, 117, p. 1-23, (2002)
- [62] N. NAIT HOCINE, M. NAIT ABDELAZIZ, «A new alternative method to evaluate the J-integral in the case of elastomers», International journal of fracture, 124 p. 79-92, (2003)
- [63] K. BOONKERD, «Effect of efficiency of sulfur vulcanization on properties of gum and black filled natural rubber vulcanizates», Theses, The Graduate Faculty of The University of Akron, (2006)
- [64] P. J. FLORY, «Effects of molecular structure on physical properties of a Butyl rubber», Industrial Engineering and Chemistry, vol. 38, n°4 p. 417-436, (1946)
- [65] P. J. FLORY, «Effects of molecular structure on physical properties of butyl rubber», Ind. Eng. Chem., 38, 417, (1946)
- [66] P. J. FLORY, «Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. crystallization induced by stretching», J. Chem. Phys., 15, 397 (1947)
- [67] F. BUECHE, «Physical properties of polymers». Interscience publishers, John Wiley and Sons Ed., (1962)
- [68] P. B. LINDLEY, «An engineering design with natural rubber», MRPRA, 3978, p. 33-44
- [69] J. R. RICE, G. F. ROSENGREN, «Plane Strain Deformation near a Crack tip in a Power law Hardening Materials» Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 16, p.1-12, (1968)
- [70] A G THOMAS, «Rupture of rubbers: II the strain concentration at an incision», Journal of Polymer Science, 18, p. 177-188, (1955)
- [71] J. RAMIER, L. CHAZEAU, C. GAUTHIER, L. LADOUCE, M. BOUCHEREAU, «Grafting of silica during the processing of silica-filled SBR: Comparison between length and content of the silane» J. Polym. Sci. Pt B : Polym. Phys., 44, 143, (2005)
- [72] J. M. CHENAL, L. CHAZEAU, Y. BOMAL, C. GAUTHIER, «New insights into the cold crystallization of filled natural rubber», C. J. Polym. Sci. : Pt B : Polym. Phys., 45, 955, (2007)
- [73] J. M. CHENAL, L. CHAZEAU, L. GUY, Y. BOMAL, C. GAUTHIER, «Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain - induced crystallization», C. Polymer, 48, 1042, (2007)
- [74] J. M. CHENAL, C. GAUTHIER, L. CHAZEAU, L. GUY, Y. BOMAL, «Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber», Polymer, 48, 6893, (2007)

- [75] J. MARCHAL, «Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes», Thèse de doctorat, université paris XI, UFR scientifique d'Orsay, (2006)
- [76] A. VERMOGEN, «Génère des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires», Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2006)
- [77] C. G'SELL, J. M. HIVER, A. DAHOUN, S. SOUABI, «Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point», Journal of material science, 27, p. 5031-5039
- [78] M. CARREGA, «Polymères, structures et propriétés » livre, Edition Masson, (1994)
- [79] K. BOONKERD, «Effect of efficiency of sulfur vulcanization on properties of gum and black filled natural rubber vulcanizates», Theses, The Graduate Faculty of The University of Akron, (2006)
- [80] G. R. HAMED, B. H. PARK, «The mechanism of carbon black reinforcement of SBR and NR vulcanizates», Rubber Chemistry and Technology, 72, 946, (1999)
- [81] F. BUECHE, «Molecular basis for the Mullins effect», Journal of Polymer Science, 4, 107, (1960)
- [82] F. BUECHE, «Mullins Effect and Rubber-Filler Interaction», Journal of Polymer Science, 5, 271 (1961)
- [83] F. BUECHE, «Network Theories of Reinforcement" in "Reinforcement of Elastomers», G. Kraus, Interscience Publishers, New York, (1965)
- [84] L. MULLINS AND N. R. TOBIN, «Stress Softening in Rubber Vulcanizates. Part I. Use of Strain Amplification Factor to Describe the Elastic Behavior of Filled-Reinforced Vulcanized Rubber», Journal of Polymer Science, 9, 2993, (1965)
- [85] L. MULLINS, «effect of stretching on the properties of rubber», J. Rubber Res. 16, 275, (1947)
- [86] S. TRABELSI, P. A. ALBOUY, D J. RAULT, «Stress-induced Crystallization Around a Crack Tip in Natural Rubber», Macromolecules, 35, 10054, (2002)
- [87] P. HEUILLET, L. DUGAUTIER, «Modélisation du comportement hyperélastique des élastomères compacts», LRCCP, 60 Rue Auber 94400 VITRY SUR SEINE
- [88] A. E. GREEN, J. E. ADKINS, «Large elastic deformations and non-linear continuum mechanics», ISBN 0198533349, Clarendon Press, Oxford (1960)
- [89] R. S. RIVLIN, «Some restrictions on constitutive equations», In J. J. Domingos, M. N. R. Nina, & J. H. Whitelaw, (Eds.), Foundations of continuum thermodynamics, p. 229-258, Macmillan, (1974)

- [90] R. S. RIVLIN, D. W. SAUNDERS, «Large elastic deformations of isotropic materials VII. experiments on the deformation of rubber». *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.*, 243, p. 251-288, (1951)
- [91] M. MOONEY, «A theory of large elastic deformation », United States Rubber Company, Passaic, New Jersey, (1940)
- [92] O. H. YEOH, «Hyperelastic material models for finite element analysis of rubber», *J. Nature Rubber Res.* 12, p.142-153, (1997)
- [93] R.W. OGDEN, «Elastic deformation of rubber-like solids», in: H.G Hopkins, and M.J. Sewell, eds., *Mechanics of Solids, the Rodney Hill 60th Anniversary Volume*, Pergamon Press, Oxford, 499-537 (1982)
- [94] R.W. OGDEN, «Background on nonlinear elasticity”, Le maitre J., ed., in the handbook of materials behaviour models», Chapter 2.2, Academic Press, Boston, p. 75-83, (2001)
- [95] B. CORNELIUS, O. HORGAN, R. W. OGDEN, G. SACCOMANDI, «A theory of stress softening of elastomers based on finite chain extensibility», *Journal of the Royal Society*, (2004)
- [96] E. M. ARRUDA, M. C. BOYCE, «A three-dimensional constitutive model for the large deformation stretch behaviour of rubber elastic materials». *J. Mech. Phys. Solids* 41, p. 389–412, (1993)
- [97] E. M. ARRUDA, M.C. BOYCE, «Constitutive models of rubber elasticity: a review». *Rubber Chem. Technol.*, 73, p. 504–523, (2000)
- [98] A. N. GENT, A. G. THOMAS, «Forms for the Stored Energy Function for Vulcanized Rubber», *J. Polymer Sci.*, 28, p. 625-628, (1958)
- [99] L. S HART-SMITH, «Elasticity parameters for finite deformations of rubber-like materials», *Z. Anger. Math. Phys.*, 17, 608, (1966)
- [100] J. C SIMO, «On a fully three dimensional finite strain viscoelastic damage model: Formulation and computational aspects». *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 60, p. 153-173, (1987)
- [101] K. C VALANIS, «Closed-form solution of the finite torsion problem by the use of the form of the strain-energy function». *Journal of Polymer Science*, 10, p.1967-1978, (1972)
- [102] J. DIANI, M. BRIEU, J.M. VACHERAND, A. REZGUI, «Directional model for isotropic and anisotropic hyperelastic rubber-like materials», *Mechanics of materials* 36 p. 313-321, (2004)
- [103] M. FAFARD, «Notions avancées en mécanique des solides déformables Partie 4 : Cinématique et mesures de déformation» Département de génie civil, Université Laval, Québec, Janvier (2003)

- [104] L. M. YANG, V. P. W. SHIM, C. T. LIM, «A visco-hyperelastic approach to modelling the constitutive behaviour of rubber», Department of Mechanical and Production Engineering, National University of Singapore, 10 Kent Ridge Crescent, Singapore 119260, Singapore (1999)
- [105] J. S. BERGSTROM M. C. BOYCE, «Constitutive modelling of the large strain time dependent behaviour of elastomers», J. Mech. Phys. Solids 46, p. 931-954, (1998)
- [106] J. S. BERGSTROM M. C. BOYCE, «Large strain time-dependent behavior of filled Elastomers», Mechanics and Materials 32, 627-644 (2000)
- [107] L. GORNET, «Modèles hyperélastiques dans Cast3M, Application au Caoutchouc»
École Centrale de Nantes, Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique
- [108] S. LEJEUNES, «Modélisation de structures lamifiées élastomère -métal à l'aide d'une méthode de réduction de modèles», thèse de doctorat, Mars (2006)
- [109] T. BEDA, Y. CHEVALIER, «Sur le comportement statique et dynamique des élastomères en grandes déformations». Mécanique Industrielle et Matériaux, 50(5), p. 582-592 (1997)
- [110] N. W. TSCHOEGL, «Constitutive Equations for Elastomers», J. Polymer Science, AI, p. 1959- 1970, (1971)
- [111] L. R. C. TRELOAR, «The Physics of Rubber Elasticity», Clarendon Press, Oxford, U.K, (Classic text on rubber), (1975)