

Cristallisation induite sous sollicitations cycliques dans les élastomères

Y. Marco^a, I. Moro^a, N. Ait Hocine^b, V. Lesaux^a & P. Charrier^c

^a Laboratoire MSN, ENSIETA – 2, rue Francois verny, 29806 Brest Cedex 9, France
(email : Yann.Marco@ensieta.fr)

^b Laboratoire de rhéologie, UBO – EA 940 – 6, av. Le Gorgeu - CS93837 29238 Brest Cedex 3, France
(email : nourredine.aithocine@univ-brest.fr)

^c Trelleborg Modyn – 1, rue du Tertre - ZI Nantes-Carquefou - BP 419 – 44474 Carquefou, France

Résumé :

Ce travail constitue une étude exploratoire sur la cristallisation sous contraintes du caoutchouc naturel. Nous avons poursuivi plusieurs objectifs que nous vous avons globalement atteints. En effet, nous avons identifié et validé un protocole mécanique qui permet de générer des cristaux dans ce matériau. Ce protocole est basé sur des sollicitations cycliques effectuées sur une machine DMA-TMA. Nous avons, par là même, mis en évidence l'influence des paramètres de sollicitation sur l'apparition et le cumul de cette cristallisation. Ce changement de structure est prouvé par la température de transition vitreuse (T_g) et par la densité du matériau qui, toutes les deux, augmentent avec la présence des cristaux. Enfin, nous avons vérifié que les cristaux jouent un rôle prépondérant dans la déviation d'une fissure de son trajet initiale de propagation (phénomène « Knotty tearing »).

Abstract :

This work represents an exploratory study about the strain induced crystallization in natural rubber. Several goals were pursued and overall reached. Indeed, mechanical protocol allowing generation of crystals in this material was identified and validated. This protocol is based on cyclical loading achieved on DMA-TMA machine. The influence of the loading parameters on the appearance and the storage of this crystallisation was consequently highlighted. This structure modification was proved by the glass temperature and the material density both increase with the presence of crystals. Finally, we checked that crystals play a key role in the deviation of the crack from its initial propagation direction (knotty tearing phenomenon).

Mots-clefs : Caoutchouc naturel ; cristallisation ; DMA-TMA.

1 Introduction

Le caoutchouc naturel (CN) est un matériau très utilisé dans le domaine de l'antivibratoire mais son comportement sous chargements cycliques reste difficile à cerner du fait de sa faculté à cristalliser sous contrainte. Cette évolution de la microstructure s'accompagne d'une amélioration appréciée de la durée de vie des pièces en fatigue. Même si le phénomène de cristallisation sous contraintes de ce matériau est encore mal connu, certains travaux récents ont apporté un éclairage sur ce phénomène (Toki *et al.* (2000), Murakami *et al.* (2002), Mars *et al.* (2002, 2004, 2006), K. Legorju-jago *et al.* (2006), Marchal (2006)). Ces travaux ont concerné à la fois les sollicitations en monotone (cristallisation sous chargement et sa disparition lors de la décharge, rôle de la relaxation moléculaire, ...), qu'en cyclique (cumul des cristaux au cours des cycles, influence du rapport de charge, ...). L'objectif de ce travail exploratoire est de tenter de comprendre le lien entre la formation de cristaux dans la structure du CN et son comportement atypique : cinétique de propagation de fissure, déviation de fissure (« knotty tearing »), augmentation de la durée de vie du matériau en fatigue ... etc. Nous nous sommes donc fixé trois objectifs : (1) générer de la cristallisation qui soit observable même après retour à l'équilibre dans des échantillons en CN pour pouvoir l'analyser ; (2) identifier les indices mécaniques et/ou physiques du changement de microstructure associé ; (3) vérifier s'il existe un lien entre la cristallisation et le phénomène « knotty tearing » observé dans le CN. Notre première démarche a consisté à faire une étude bibliographique qui nous a permis de recenser les sollicitations qui favorisent l'apparition de cristaux dans un CN et les grandeurs mécaniques ou physiques susceptibles d'y être sensibles.

2 Protocole expérimental – Matériaux – Eprouvettes

Nous avons étudié deux types de matériaux : un caoutchouc naturel (CN) cristallisable et un caoutchouc synthétique de type Styrène Butadiène Rubber (SBR) qui ne cristallise pas. Ces deux matériaux sont soit vierges soit chargés au noir de carbone à 45% en volume. Le choix de ce panel permet de réaliser des essais discriminants sur un matériau non cristallisable et d'étudier l'influence des charges sur la cristallisation du CN.

Dans un premier temps, nous avons cherché à générer de la cristallisation dans le CN de manière durable à l'aide de sollicitations mécaniques. Notre ambition est double : identifier le type de chargement qui favorise la cristallisation et analyser ce phénomène en tentant de comprendre son influence sur le comportement global du matériau. Nous avons donc effectué des essais sur le Viscoanalyseur « VA4000 », ou DMTA (Dynamical Mechanical Thermal Analysis), commercialisé par la société « METRAVIB ». Cette machine permet d'imposer à l'échantillon une déformation (une contrainte) dynamique en traction/compression sous une température contrôlée puis d'enregistrer la contrainte (la déformation) qui en découle. Le logiciel de pilotage associé calcule et affiche les évolutions du module réel E' (module élastique), du module imaginaire E'' (module visqueux) et de l'angle de perte δ qui caractérise l'amortissement du matériau. Pour cerner le comportement du matériau, un protocole d'essais basé sur deux types de sollicitations est réalisé : la première sera appelée « sollicitation fa » pour faible amplitude : l'échantillon est soumis pendant 10mn à un déplacement sinusoïdal d'amplitude 0,07% de déformation nominale à une fréquence de 1hz ; la seconde sera appelée « sollicitation ga » pour grande amplitude : l'échantillon est soumis pendant 10mn à un déplacement sinusoïdal, d'amplitude variable suivant les essais mais supérieure à 0,07%, à une fréquence de 1hz. Un protocole d'essai est constitué d'une déformation statique suivie d'une succession de sollicitation fd puis gd, puis fd, puis gd... La modification de la microstructure est indiquée par les changements de la raideur E' du matériau et/ou de sa température de transition vitreuse et/ou de sa densité.

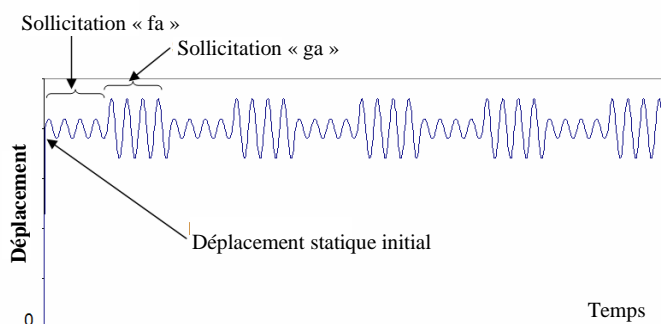


FIG. 1 – Illustration du protocole d'essai cyclique sélectionné.

Les éprouvettes testées sont des bandes de 2mm d'épaisseur, de 13mm de largeur et d'une hauteur comprise entre 1,60mm à 1,90mm. Ce type de géométrie (hauteur faible devant la largeur) est celui utilisé pour effectuer des essais de cisaillement pur dit aussi de traction plane. Le choix de ces dimensions est dicté par le fait que la rigidité de l'échantillon doit être suffisamment grande pour que le viscoanalyseur travaille dans son domaine de précision maximale. Trois éprouvettes, au moins, ont été testées pour chaque type d'essai.

3 Analyse des résultats – Discussion

L'étude bibliographique que nous avons effectuée a révélé que :

- la cristallisation apparaît pour une déformation supérieure à 130% (Saintier *et al.* (2006)),

- il y a cumul des cristaux sous chargements cyclique et plus particulièrement pour un rapport de charge (charge mini/charge maxi) strictement positif (Saintier *et al.* (2006), Mars *et al.* (2002, 2004, 2006), Legorju-jago *et al.* (2006), Murakami *et al.* (2002)),
- la cristallisation nécessite une orientation préalable des chaînes macromoléculaires (Legorju-jago *et al.* (2006), Rahman *et al.* (2003))

Partant de ce constat, nous avons réalisé plusieurs essais cycliques sur le CN chargé à 45% de noirs de carbone, à température ambiante, à différents niveaux de déformation initiale et à différentes valeurs de l'amplitude. Une des observations pertinentes que l'on a pu faire est que le matériau se rigidifie de manière évidente lorsqu'on alterne entre les deux sollicitations cycliques. Par ailleurs, à amplitudes « fa » et « ga » données, cette rigidification que l'on a supposé comme étant le résultat de la formation des cristaux, semble être favorisé lorsque la déformation statique imposée est supérieure à 250%. Nous avons donc effectué une nouvelle série d'essais à une déformation statique fixée à 330%, à une sollicitation « fa » de 0.07% (soit 5 μ m) et à différentes sollicitations « ga »={2.70%, 1.40, 0.68, 0.27, 0.13}. Les évolutions du module élastique en fonction du temps sont représentées sur les figures (2a) à (2e) qui montrent que :

- le module élastique est toujours plus important pour la sollicitation « fa » que pour la sollicitation « ga » : c'est « l'effet Payne » qui se traduit par l'augmentation de la raideur du matériau avec la diminution de l'amplitude de sollicitation cyclique,
- dans tous les cas, le module élastique augmente continuellement dans une tranche de cycles de faible amplitude « fa » donnée, ce qui est peut être lié au cumul de la cristallisation.
- pour « ga »=2.70%, la raideur moyenne du matériau chute lorsqu'on passe de la première tranche de cycles « fa » à la seconde puis continue à diminuer légèrement d'une tranche à une autre (figure 2a) : c'est l'effet Mullins qui se traduit par l'adoucissement (accommodation) du matériau. Pour les autres valeurs de « ga », plus petites, ce phénomène est dominé par l'augmentation de la raideur qu'on a attribuée au cumul de la cristallisation (figure 2b à 2e). Si cette dernière hypothèse s'avère vraie, la cristallisation semble alors croître avec la durée de sollicitation et à mesure que la valeur de « ga » diminue jusqu'à une certaine limite (figure 2e).

En somme, et pour ce protocole de sollicitations dynamiques à amplitudes alternées, la rigidité du CN augmente lors de la phase de sollicitation « fa » et semble être favorisée par les facteurs suivants : une déformation statique importante et une valeur de sollicitation « ga » faible. Cependant, à ce stade d'analyse, on ne sait pas, d'une part, si cette augmentation de rigidité est due à de la cristallisation et, d'autre part, si la phase de sollicitation « ga » est utile dans ce processus de cristallisation. Nous avons donc, dans un premier temps, appliqué à un élastomère de type SBR chargé à 45% en noir de carbone et connu pour ne pas cristalliser, le même protocole expérimental jugé optimal quant à l'apparition de la supposée cristallisation dans le CN (déformation initiale de 330%, « ga » = 0.27% et « fa » = 0.07%). Comme l'indique la figure 3, contrairement à la réponse affichée par le CN, la raideur du SBR diminue continuellement avec le nombre de cycles, et ce, tant pour les sollicitations « fa » que pour les sollicitations « ga ». Ce résultat renforce l'idée de supposer que la rigidification du CN observée suite aux sollicitations dynamiques alternées est bien la signature de la naissance et du développement de la cristallisation dans la structure. Dans un second temps, afin de vérifier le rôle positif de l'alternance entre les deux amplitudes, nous avons soumis pendant une heure des éprouvettes de CN à une sollicitation « fa » seule et « ga » seule. L'évolution de la rigidité de ce matériau en fonction du temps est reportée sur la figure 4. Cette rigidité augmente au départ avec le nombre de cycle puis se stabilise rapidement pour la voir finalement diminuer. Cette observation est interprétée comme due à la cristallisation qui apparaît dans la structure lors des premières sollicitations, atteint un seuil et qui voit finalement son effet sur la rigidité masqué par l'accommodation cyclique du matériau. Ce résultat vient confirmer toute l'utilité de l'alternance entre les amplitudes « fa » et « ga » pour générer et cumuler des cristaux.

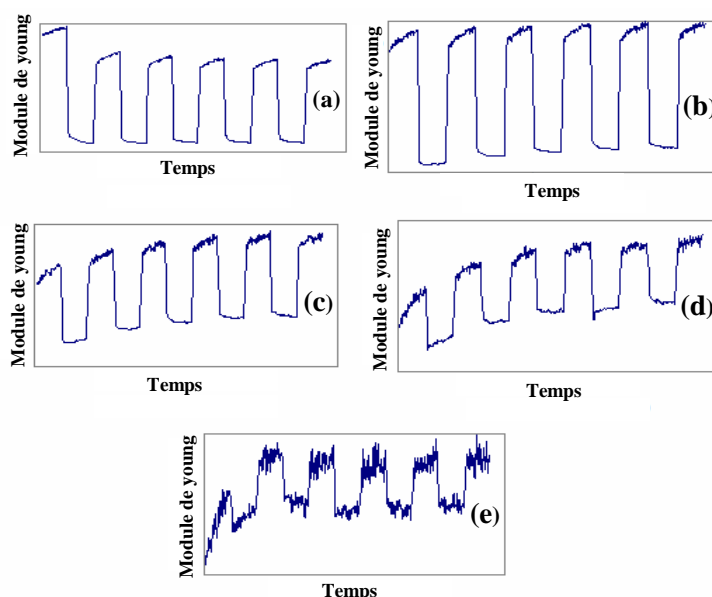


FIG. 2 – Evolutions du module d'élasticité en fonction du temps (CN + 45% carbone).

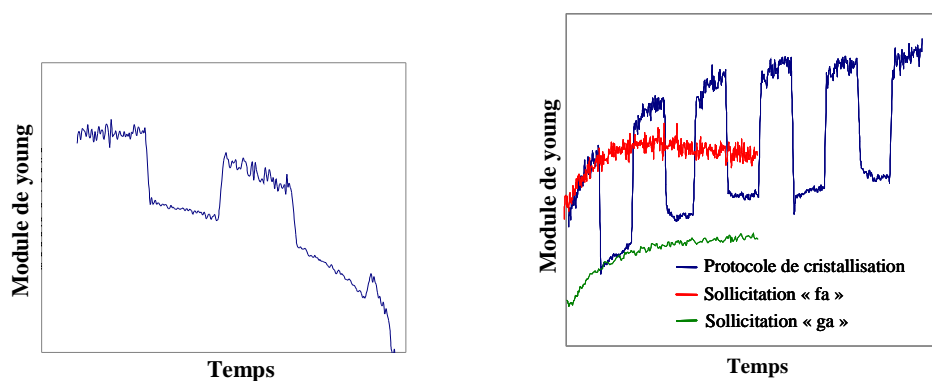


FIG. 3 – Module d'élasticité en fonction du temps (SBR + 45% carbone).

FIG. 4 – Module d'élasticité du « CN + 45% carbone » sous sollicitations « fa » ou « ga ».

Nous avons alors appliqué le protocole expérimental de cristallisation au CN chargé à 45%, pour différents niveaux de déformation initiale et d'amplitudes « ga », l'amplitude « fa » ayant été fixée à 0.07%. Nous avons tracé les résultats obtenus sur la figure 5 sous forme d'une cartographie 3D montrant la variation totale relative du module de Young en fonction de la déformation statique initiale et de la valeur de « ga ». Cette cartographie met en évidence les paramètres optimaux quant à l'apparition et au cumul de la cristallisation dans l'éprouvette. Elle montre aussi que ces paramètres optimaux conduisent à une augmentation d'environ 15% de la rigidité globale du matériau, ce qui est considéré comme très sensible pour les applications antivibratoires. Ce type de cartographie s'avère donc intéressant d'un point de vue industriel puisqu'elle permet de qualifier et d'optimiser en amont les matériaux des applications antivibratoires dans leur gamme d'utilisation.

La deuxième phase des travaux a été de rechercher un moyen expérimental simple permettant de mettre en évidence la présence de cristaux dans le matériau. En effet, le rayonnement X (diffractomètre de laboratoire ou synchrotron) est une technique permettant l'obtention d'informations très précieuses mais reste difficilement utilisable dans une démarche industrielle. L'autre alternative, classique pour l'analyse de la cristallisation, de la DSC, s'est révélée inadaptée dans le cas du CN. Nous avons donc cherché à trouver d'autres indices de la cristallisation, utilisant des techniques expérimentales simples. La première approche consiste à évaluer la température de transition vitreuse (T_g) du matériau, température qui devrait augmenter avec la formation de

cristaux. Elle se manifeste par un pic au niveau de l'évolution du module de l'angle de perte δ et par une augmentation brutale du module d'élasticité qui correspond au passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. Nous avons ainsi identifié un protocole qui s'affranchit de l'influence forte de la méthode de mesure sur la microstructure du matériau : il s'agit de déterminer la T_g en faisant un balayage en température de l'ambiante jusqu'à -90°C à une vitesse de $-5^\circ\text{C}/\text{mn}$ sous une sollicitation cyclique de faible amplitude ($15\mu\text{m}$) et à une fréquence de 1Hz. Cette analyse a montré que la T_g du CN augmente après que celui-ci ait subi le protocole de sollicitation mécanique alors que celle du SBR reste inchangée, ce qui suggère que le CN se cristallise suite à ces sollicitations. La deuxième technique adoptée est la densimétrie. En effet, comme la formation de cristaux entraîne une densification du matériau, l'augmentation de la masse volumique est détectable par pesée différentielle du matériau dans l'air puis l'eau (Marco (2003)). Ces mesures ont montré que la masse volumique des échantillons vierges est inférieure à celle des échantillons ayant subi le protocole mécanique de sollicitation, ce qui plaide pour une présence de cristaux induits par ces sollicitations et conforte également l'idée d'un lien entre l'augmentation de raideur et la formation de cristaux.

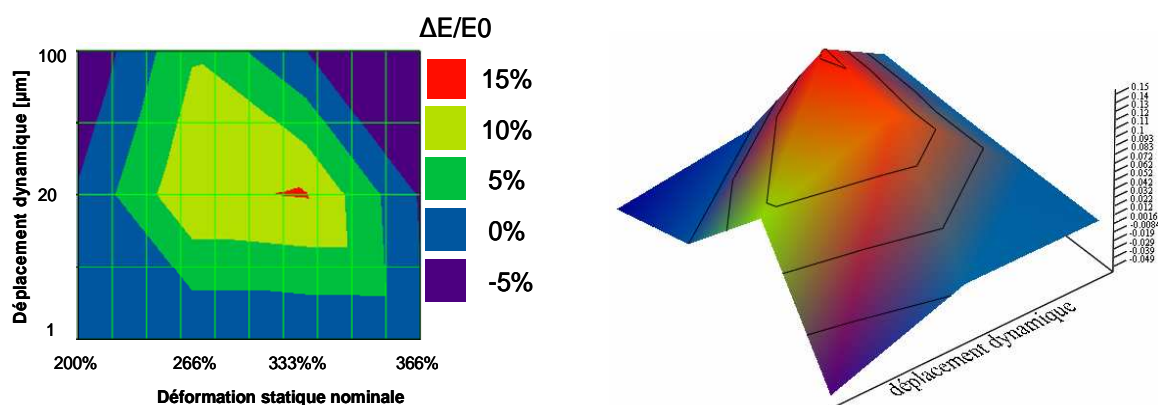


FIG. 5 – Cartographie 3D de l'évolution relative de la raideur du CN chargé en fonction des paramètres du protocole de cristallisation

La dernière phase des travaux était de vérifier si une fissure dévie de son trajet de propagation initial dans le CN ayant subi le protocole de sollicitation dynamique. Nous avons donc procédé à des essais de traction plane sur des bandes de $34 \times 300 \times 2$ (mm^3) dans lesquelles nous avons introduit au départ une fissure latérale perpendiculairement au sens de sollicitation. Pour faciliter notre analyse, nous avons testé un CN et un SBR, vierges et chargés à 45% de carbone. Ces essais ont montré que la fissure bifurque de manière évidente uniquement dans le CN chargé (figure 6). On en déduit donc que la présence de charge joue un rôle prépondérant dans l'apparition du « knotty tearing » sans en être les seules responsables puisque ce phénomène n'est pas observé dans le SBR, qu'il soit chargé ou non. La principale différence entre le SBR et le CN étant la capacité ou non à cristalliser sous contraintes, le dernier résultat représente donc un indice du lien entre bifurcation et cristallisation du CN sous contraintes.



FIG. 6 – Bifurcation de fissure observée sur une éprouvette en CN chargé.

4 Conclusion

Cette étude exploratoire a permis de mieux comprendre les relations entre les sollicitations mécaniques et la cristallisation induite dans le CN. Nous avons proposé un protocole mécanique expérimental qui a mis en évidence des éléments intéressants concernant l'influence des sollicitations cycliques sur la cristallisation de la structure d'un CN. Ce protocole consiste à soumettre un échantillon à deux sollicitations cycliques en alternant entre une faible amplitude et une grande amplitude, chacune maintenue pendant un certain nombre de cycles. Nous avons aussi, qualifié deux méthodes d'analyse qui rendent compte des évolutions microstructurales du CN liées à l'apparition et au cumul de la cristallisation. Il s'agit de la mesure de la température de transition vitreuse par DMA-TMA et de la densimétrie. Enfin, nous avons constaté qu'une fissure dévie de son trajet initial de propagation dans un CN ayant subi le protocole expérimental de sollicitations cycliques que nous avons proposé, ce qui semble confirmer le lien entre bifurcation et cristallisation.

Références

- Legorju-jago, K. & Bathias, C. 2006 Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers. *International Journal of Fatigue* **24**, 85-92.
- Marchal, J. 2006 Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contraintes : effet sur les chaînes amorphes. Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, Université Paris XI, France
- Marco, Y. 2003 Caractérisation multiaxiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : application au cas du PET. Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, LMT-Cachan, France
- Mars, W. V. & Fatemi, A. 2002 A literature survey on fatigue analysis for rubber. *International Journal of Fatigue* **24**, 949-961.
- Mars, W. V. & Fatemi, A. 2004 Fatigue crack nucleation and growth in filled natural rubber subjected to multiaxial stress states. Seventh International Conference on Biaxial/Multiaxial Fatigue and Fracture, pp. 329-334, Berlin.
- Mars, W. V. & Fatemi, A. 2006 Multiaxial stress effects on fatigue behaviour of filled natural rubber. *International Journal of Fatigue* **28**, 521-529.
- Murakami, S., Senoo, K., Toki, S. & Kohjiya, S. 2002 Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation. *Polymer* **43**, 2117-2120.
- Rahman, N., Isanasari, A., Anggraeni, R., Honggokusumo, S., Iguchi, M., Masuko, T. & Tashiro, K. 2003 Modern interpretation on the high stretching of natural rubber attained by the classic 'racking' method. *Polymer* **44**, 283-288.
- Saintier, N., Cailletaud, G. & Piques, R. 2006 Crack initiation and propagation under multiaxial fatigue in a natural rubber. *International Journal of Fatigue* **28**, 61-72.
- Saintier, N., Cailletaud, G. & Piques, R. 2006 Multiaxial fatigue life prediction for a natural rubber. *International Journal of Fatigue* **28**, 530-539.
- Toki, S., Fujimaki, T. & Okuyama, M. 2000 Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique. *Polymer* **41**, 5423-5429.