



Impact de la microstructure chimique sur la mobilité moléculaire des élastomères en régime linéaire

Chloé Souillard

► **To cite this version:**

Chloé Souillard. Impact de la microstructure chimique sur la mobilité moléculaire des élastomères en régime linéaire. Matériaux. INSA de Lyon, 2015. Français. <NNT : 2015ISAL0058>. <tel-01339836>

HAL Id: tel-01339836

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01339836>

Submitted on 30 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Impact de la microstructure chimique sur la mobilité moléculaire des élastomères en régime linéaire

Présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

Ecole doctorale : Ecole doctorale matériaux de Lyon

Par
Chloé Souillard

Soutenu le 6 juillet 2015

Jury MM.

Rapporteur	Cédric LORTHIOIR	CR CNRS
Rapportrice	Ane-Lise FAIVRE	Professeur
Président	Jean-Marc LEFEBVRE	DR CNRS
Examineur	Laurent HEUX	DR CNRS
Directeur de thèse	Jean-Yves CAVAILLE	Professeur
	Laurent CHAZEAU	Professeur
	Régis SCHACH	Docteur

Laboratoire de recherche : MATEIS, INSA de Lyon

*« L'expérience prouve que celui qui n'a jamais
confiance en personne ne sera jamais déçu. »*

Léonard De Vinci

Résumé de thèse

Ce travail porte sur les mouvements moléculaires dans les caoutchoucs composants les pneumatiques : les polybutadiènes (PB) et les copolymères de polystyrène et polybutadiène (SBR). L'intérêt de cette étude est double : Nous souhaitons à partir de résultats de spectroscopies mécanique et diélectrique, comprendre l'origine moléculaire des relaxations dans ces élastomères, mais aussi voir le rôle de la microstructure chimique dans la mobilité moléculaire.

Nous travaillons donc sur des matériaux différents par leur microstructure chimique à travers leurs taux respectifs de butadiène 1,2 *vinyle*, de butadiène 1,4 *cis/trans* ou encore de styrène pour les SBR. L'étude de la modification de la microstructure passe aussi par l'ajout de diluants qui servent de perturbateurs à la mobilité.

La gamme de température balayée est comprise entre 90K et 350K et permet ainsi l'étude systématique de toutes les relaxations présentes dans les polymères de l'étude : La relaxation β , à plus basse température, la relaxation α pour des températures proches de T_g mais aussi, à plus haute température, les relaxations de bouts de chaîne et enfin les phénomènes de reptation de chaînes libres pour des températures 90K supérieures à T_g .

Les techniques de spectroscopie mécanique ($1.10^{-4}/1$ Hz) et diélectrique ($0,1/1.10^6$ Hz) permettent d'obtenir des résultats sur un large domaine fréquence/température. Par ailleurs, les couplages mécanique d'une part et électrique d'autre part étant de nature différente, les informations obtenues par les deux techniques sont complémentaires.

Le développement d'un modèle nous permet de démontrer que les mouvements des groupements butadiène 1,2 (*vinyle*) sont responsables de la contribution haute température de la relaxation β alors que ceux des groupements butadiène 1,4 *cis* et *trans* sont responsables de la partie basse température. L'étude approfondie de la relaxation α à l'aide du modèle de Perez amène à penser que ces mêmes groupements butadiène 1,2 *vinyles* jouent aussi un rôle non négligeable dans cette relaxation α . La dilution par une huile polaire provoque la suppression de la partie haute température de la relaxation β et amène ainsi à une modification de sa mobilité basse température. Diminuer la réticulation dans un polymère entraîne revient à augmenter la longueur des bouts de chaîne. Ces bouts de chaînes peuvent alors relaxer selon les lois de rétraction de bouts de chaîne développées par Curro à partir des modèles de Pearson et Helfand. Enfin, les chaînes libres introduites dans un polymère réticulé suivent la théorie de la reptation de De Gennes-Doi-Edwards.

Parce que ma thèse c'est : 180 Dewar d'azote liquide, 2 mètre de fil de pendule, 4812m de dénivelé cumulé positif entre mon bureau et la DMA, 4kg de SBR pour faire mes matériaux...

Parce que c'est aussi : 80Kg de farine, presque autant de sucre, 1000 œufs, 35 tablettes de chocolat, 12kg de poudre d'amande, 60Kg de beurre, 900h de cuisson, 1 betterave (on s'en souviendra !).

Parce que 3 ans c'est long et qu'il y a tellement de gens à remercier ...

Régis, Catherine et Nicolas, merci pour votre implication dans mon suivi de thèse et pour votre accueil chaleureux sur le site du Ladoux. Un merci tout particulier à Régis pour mon séjour de 5 semaines parmi les routiers, au Fast Hotel de Gerzat.

Je tenais aussi à remercier toute l'équipe du sous-sol G22-ouest pour votre sympathie et votre bonne humeur. Je remercie personnellement Sylvain car avec lui « Tout est toujours possible et tout est toujours réalisable ».

Jean-Yves, un grand merci pour ton aide lors des réunions organisées dans les séances de TP ou entre deux voyages au Japon.

~~Sheldon~~ Laurent, grâce à toi, je « n'exclurai jamais la triple vérification, même si j'ai confiance ». Je te remercie pour tes conseils avisés et tout le reste. Ça n'a pas toujours été facile mais on a réussi!

Jean-Marc, Roland, je pense que jamais personne n'a autant fait honneur à ma pâtisserie que vous deux. Ainsi, je m'excuse auprès de vos familles pour les potentiels kilos superflus accumulés et/ou les futures crises de diabète.

Olivier, au bout de trois sur cette mini-thèse « l'inné/l'acquis », je n'ai toujours pas la réponse. Je te laisse poursuivre tes investigations.

Jean-Marc, je te remercie pour ces discussions montagnardes autour d'un café! Promis, la prochaine fois que je vais dans le Vercors je prends de l'eau !

José, Nicolas et Christophe, merci pour votre aide lors des nombreuses réparations du mini pendule.

Sandrine et Liliane, votre fille préférée s'en va mais je reviendrai vous voir, promis^^

Enfin, un merci à tous les permanents du 5^{ème} étage, avec qui les discussions de la salle café sont toujours aussi nombreuses et variées !

Et c'est pas fini...

Tiana, je pense que ma surdité partielle vient de tes nombreux éclats de rire! Je n'oublierai pas notre super trip à vélo en Bourgogne, les moments musicaux à Villeurbanne, ton déménagement au 5^{ème} étage sans ascenseur, ni toi avec ton portable à la main qui part d'un coup au milieu d'une phrase car ta manip' est finie.

Jichao, Princesse te remercie pour ces 3 années en tant que co-bureau. J'ai partagé de très bons moments avec toi et j'espère que tu gardes un souvenir impérissable de l'accrobranche, de la descente de l'Ardèche ou du parapente. Faut dire que je t'en ai fait voir de toutes les couleurs !

Nico, ta pupute te remercie pour ce fabuleux voyage à Madrid et San Sébastian. Je n'oublierai pas nos discussions très pertinentes qui ont sans doute fait reculer la science !

Dédé, merci pour ton soutien pendant mes deux premières années de thèse, merci pour tes conseils avisés en matière de relooking ! Je trimballe toujours mon écran plasma mais je l'assume !

Renaud je ne peux que te remercier d'être l'être que tu es.

Marta, merci pour ta joie de vivre et ta bonne humeur permanentes, merci aussi pour ce week-end international à Turin. Je me souviendrai toujours de toi mangeant une glace par -2°C !

Malo, merci pour les soirées films, les soirées bières, les soirées tarot, les soirées entre filles... Ne change rien à ta capacité d'inorganisation !

Fanfan, bon courage pour la suite, tu as toute la panoplie du « parfait thésard de Laurent ». Si tu es en manque de mouchoir, je t'en fournirai un bon stock ! N'oublie pas les cookies pour ta prochaine réunion !

Camille et Margaux, merci pour les week-ends ski, igloo, via-ferrata, chasse et pêche, rando... qui m'ont permis de me vider la tête lors de la rédaction. Longue vie à la Dub !

Rime, Deborah, Belynda, Abel, Claire, Aymeric, Malgo, Anne, Sylvia, Liliana, Raphaël, Etienne, Elie, Thomas, Nath et tous les autres, merci pour les soirées, les week-ends, les repas et autres moments conviviaux qu'on a partagés.

Cécile, Fred, Manon et Mathilde, merci pour vos accueils ~~chaleureux~~ frisquet à la campagne, pour tuer Robert et Roger, randonner, aller au salon de thé ou tout simplement glander sous un plaid dans le canapé.

Je remercie aussi Papa et Maman qui n'ont pas toujours cru en mes capacités à pousser mes études aussi loin, mais qui ont toujours été là pour me soutenir. Margaux, Charlotte, Julie merci « les sœurs » ! Merci Toutou pour m'avoir supporté pendant ces longs mois de rédaction, pour ton écoute et tes conseils. Prépare-toi voilà le chômage !

Enfin, parce que parfois, même si on a des gros mollets, nos jambes ne portent plus le poids de la vie, on a besoin de deux épaules pour s'appuyer. Merci à toi Laura et merci à toi Anouk. Je pense qu'on a presque réussi, la salle café portera nos noms !

INTRODUCTION

Les propriétés dynamiques des élastomères dans le régime linéaire sont au cœur des problématiques de l'entreprise Michelin. La compréhension du lien entre la microstructure de la chaîne polymère et la mobilité moléculaire est un levier indispensable pour une optimisation des performances fondamentales des pneumatiques telles que l'adhérence ou la résistance au roulement. Les performances d'adhérences sont conditionnées par les valeurs du coefficient de friction lors du glissement d'un matériau sur une surface rugueuse. Des études tribologiques ont montré que ce coefficient de friction est directement lié à la réponse viscoélastique du matériau et qu'il est d'autant plus élevé que le matériau dissipe de l'énergie lors de la sollicitation. En revanche, la dissipation énergétique doit être minimisée en roulement normal.

Les mécanismes de dissipation d'énergie des matériaux viscoélastiques correspondent aux phénomènes de relaxations mécaniques. Ces propriétés viscoélastiques ont été étudiées pour de nombreux systèmes (polystyrène, méthacrylate...) à la fois en spectroscopie mécanique et diélectrique. Il en ressort deux phénomènes relaxationnels différents : en dessous de la température de transition vitreuse (T_g), des phénomènes de faible intensité appelés relaxations secondaires (β , γ ...) et pour des températures proches de T_g une relaxation principale (encore appelée α) d'intensité plus forte.

Lors du freinage ou de l'accélération, la bande de roulement du pneumatique frotte sur le sol à une vitesse de l'ordre de quelques m.s⁻¹. Ce frottement sur les rugosités de la route est à l'origine de la sollicitation du matériau. Ces rugosités peuvent être comprises entre le centimètre et le micromètre selon le type de routes et conduisent ainsi à des fréquences de sollicitations comprises entre 10^4 et 10^7 Hz. Pour avoir un coefficient de friction (et donc une performance adhérence ou motricité satisfaisante), il est nécessaire d'avoir un matériau très dissipatif dans ce domaine de fonctionnement. Par ailleurs, lors d'un déplacement à vitesse constante, le pneumatique se trouve en première approximation dans une situation de roulement sans glissement. L'ensemble de la structure (la bande de roulement, mais également le sommet, le flanc et la carcasse) est alors déformée à une

fréquence proche de celle du tour de roue, de l'ordre de 10 à 100 Hz. L'énergie dissipée dans ce cas participe à l'augmentation de la consommation de carburant du véhicule (résistance au roulement) et il est nécessaire de la minimiser.

Les variations de la fréquence sont dues à l'indentation du matériau par les différentes rugosités de la route. La partie latérale du pneumatique subit aussi des déformations qui créent une résistance au roulement. Leurs fréquences dépendent directement de la vitesse de rotation d'une roue, et sont comprises entre 10 et 10² Hz. La résistance au roulement est à l'origine de l'augmentation de la consommation du véhicule. Il est donc important de diminuer la dissipation d'énergie dans ce domaine de fréquence (Figure 1).

Lors d'une sollicitation mécanique, il y a échauffement des pneumatiques, du fait de ses propriétés inélastiques. La température extérieure et l'état physique de la route (gelée, mouillée, sèche...) sont autant de paramètres qui influencent cet échauffement. La température lors du freinage peut ainsi varier entre 0 et 60°C (Figure 1).

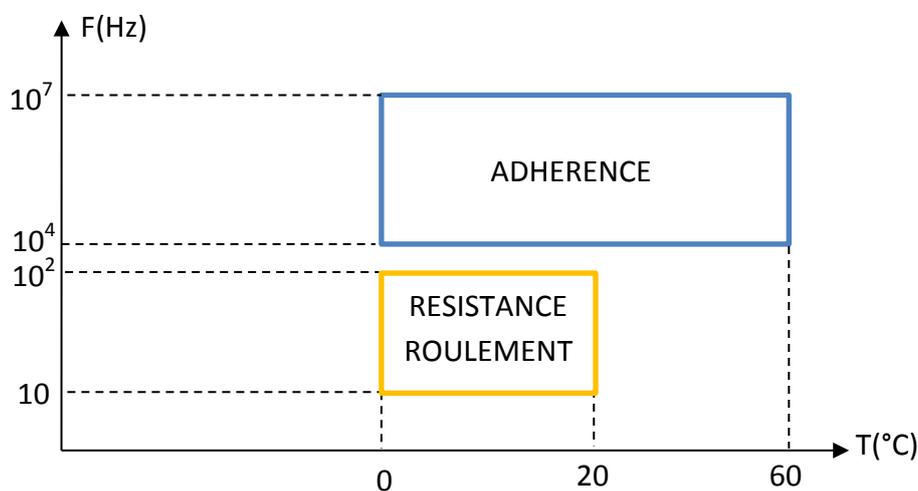


Figure 1: Diagramme fréquence/température défini à partir de mesures tribologiques.

Nous avons donc défini deux domaines températures/fréquences différents (Figure 1): un domaine dit d'adhérence où l'on souhaite dissiper un maximum d'énergie et un domaine de résistance au roulement où il faut minimiser, voire supprimer totalement, les pertes. L'optimisation des performances du pneumatique passe donc par une optimisation

du comportement mécanique du matériau élastomère sur une très grande gamme de fréquence et de température.

Il est, pour cela, utile de comparer le domaine d'adhérence à celui des différents processus relaxationnels mis en jeu lors de la sollicitation. De fait, dans le cas des élastomères généralement utilisés dans les pneumatiques, la relaxation α est le phénomène qui pilote l'essentiel de la dissipation dans les gammes de fonctionnement de l'adhérence. Un travail préliminaire réalisé au cours de mon stage de master sur un matériau test composé à 95% d'iso-butylène et à 5% d'isoprène (IIR) a néanmoins mis en évidence l'intérêt de l'étude des relaxations secondaires. En effet, pour ce matériau, la zone de jonction des relaxations α et β est située dans la zone d'adhérence, permettant ainsi l'augmentation des phénomènes dissipatifs (Figure 2). Cependant, si ce matériau semble avoir les caractéristiques optimales, des problèmes de compatibilité avec les autres matériaux constituant le pneumatique et des problèmes de coût de production ne permettent pas de l'utiliser facilement pour l'application visée.

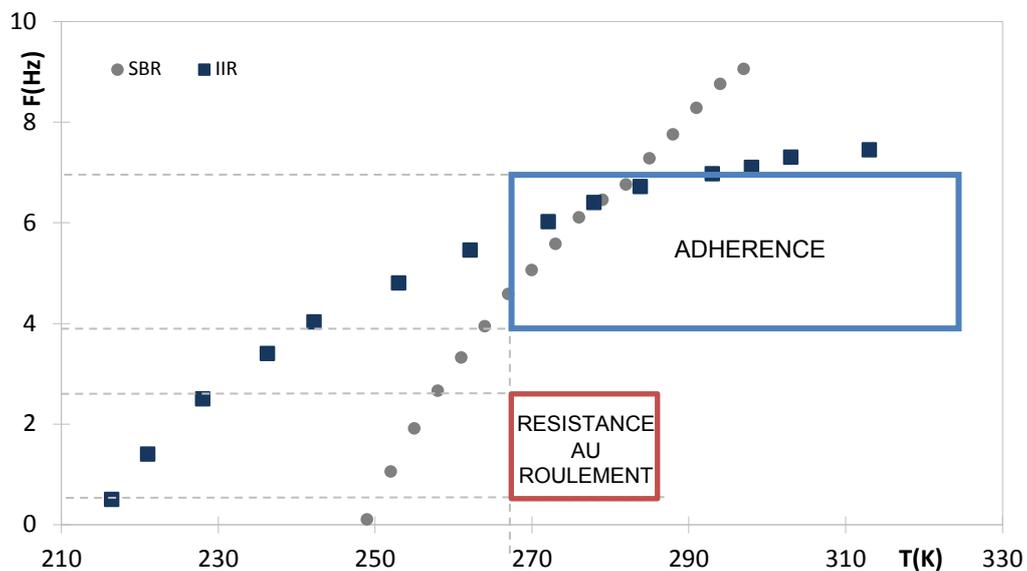


Figure 2: Fréquence moyenne de dissipation en fonction de la température pour le SBR et l'IIR.

C'est justement pour éviter les problèmes inhérents à la mise en œuvre industrielle de nouveaux matériaux que nous allons travailler sur ceux constituant usuellement la bande de roulement des pneumatiques: le polybutadiène et les copolymères de polybutadiène et de polystyrène (SBR). Nous jouerons d'abord sur leur microstructure chimique pour modifier leur mobilité moléculaire et dans le même temps mieux comprendre

leurs mécanismes relaxationnels. Puis, dans un second temps nous effectuerons le même travail cette fois sur des matrices polymères diluées par des huiles et/ou résines. Nous élargirons ensuite notre domaine d'étude, d'abord focalisé sur les relaxations à basse température (autour ou sous la température de transition vitreuse) à celui du domaine caoutchoutique. Notre objectif global est de mieux comprendre le rôle de chaque groupement moléculaire présent dans les polymères pour ensuite proposer une microstructure optimale pour l'application visée.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera donc consacré à l'étude bibliographique des phénomènes de relaxations dans les polymères amorphes. Si les effets de modifications de microstructure chimique ont beaucoup été étudiés pour les thermoplastiques vitreux à température ambiante, nous le verrons, il n'en est rien pour les polymères à bas Tg. En effet, les travaux passés sur ce type de matériaux portent essentiellement sur l'impact de leur réticulation ou de l'ajout de charges de silice ou noir de carbone sur leurs propriétés physiques et mécaniques.

Nous présenterons ensuite, dans un second chapitre, les caractéristiques des matériaux étudiés ainsi que les techniques de caractérisation et la méthode de traitement des résultats obtenus par ces techniques. Ce travail repose pour l'essentiel sur les techniques dites de spectrométrie mécanique et diélectrique. Ces deux techniques permettent de couvrir un large domaine fréquence /température. Par ailleurs, les couplages mécanique d'une part et électrique d'autre part étant de nature différente, les informations obtenues par les deux techniques sont complémentaires.

Dans un troisième chapitre, nous étudierons la mobilité à basse température, dans le domaine des relaxations β , des polybutadiènes et des copolymères de polybutadiène et de polystyrène non dilués, en fonction de leur microstructure chimique.

L'étude de la relaxation α et du domaine de jonction avec β , des matériaux non dilués, apportera, dans le chapitre 4, des éléments de réponses à la question fondamentale du rôle des relaxations secondaires sur la relaxation principale.

Chapitre 5, nous jouerons sur la mobilité moléculaire des matrices étudiés précédemment en y introduisant des perturbateurs de mobilité comme des huiles ou des résines.

Introduction

Le chapitre 6 sera consacré à l'effet de l'ajout de chaînes libres dans une des matrices SBR de l'étude et analysera leur dynamique à l'aide du modèle de reptation. Enfin, dans le chapitre 7, nous regarderons l'effet de la réticulation sur les relaxations de bouts de chaînes d'un SBR.

Nous finirons notre manuscrit par une conclusion qui reprendra les grandes lignes des travaux effectués et proposerons en perspective de nouvelles expériences et techniques de caractérisations pour compléter cette thèse.

SOMMAIRE GENERAL

CHAPITRE I: Bibliographie	15
CHAPITRE II: Matériaux et techniques	55
CHAPITRE III: Origines des relaxations β dans les PB et les SBR	77
CHAPITRE III : Annexes	107
CHAPITRE IV: Effet de la microstructure sur les relaxations α des PB et SBR	119
CHAPITRE IV : Annexes	157
CHAPITRE V: Modification de la mobilité des relaxations principales et secondaires des PB et SBR	169
CHAPITRE VI: Dynamic mechanical relaxation of cross-linked styrene-butadiene polymers containing free chains: possibility of reptation	205
CHAPITRE VII: High temperature mechanical relaxation in styrene-butadiene rubbers of different structures	227
CONCLUSION	247

TABLE DES MATERIAUX

Matériaux	Abréviation
Bisphénol A Polycarbonate	BPA-PC
Isoprène	IR
Methyl methacrylate-co-N-cyclohexyl Meleimide	CMI
Methyl methacrylate-co-N-méthyle Glutarimide	GIM
Méthyles méthacrylates	MMA
Poly(butyl-méthacrylate)	PBMA
Poly(ethyl-méthacrylate)	PEMA
Poly(hexyl-méthacrylate)	PHEMA
Poly(isobutyl-méthacrylate)	PisoBMA
Poly(n-butylméthacrylate)	PnBMA
Poly(ter-butylméthacrylate)	PterBMA
Polybutadiène: 1,2 vinyle ; 1,4 cis/trans	PB
Polyéthylène téréphtalate	PET
Polyisobutylène	PIB
Styrène butadiène rubber	SBR
Styrène/méthyle méthacrylate	S-MMA
Tétra-méthyle bisphénol A polycarbonate	TMPBA-PC
Diluants	
Benzyle butyle phtalate	BBP
Di(2-ethylhexyl)phtalate	DOP
Dimethyl tere-phtalate	DMT

CHAPITRE 1 :

Bibliographie

“Après un bref rappel des généralités sur les polymères, nous présenterons le comportement mécanique des élastomères lorsqu’ils sont soumis à des petites déformations, c’est à dire lorsque leur réponse mécanique est dans le domaine linéaire. Dans ce domaine, plusieurs relaxations mécaniques sont mises en évidence. En commençant par les relaxations secondaires, puis en poursuivant sur les relaxations à plus haute température (α , bouts de chaines, chaines libres...), nous discuterons donc de leur origine et des différents moyens de les modifier.”

Sommaire

1	Généralités sur les polymères.....	23
1.1	Définition	23
1.2	La transition vitreuse	24
1.3	Comportement viscoélastique des polymères.....	26
2	Les Relaxations mécaniques dans les polymères	28
2.1	Modélisation des relaxations	28
2.2	Equations empiriques permettant de rendre compte des distributions apparentes des temps de relaxation	29
2.2.1	Fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [3]:.....	29
2.2.2	Fonction de Havriliak-Negami (HN)[4]:.....	30
2.2.3	Modèle bi-parabolique.....	31
2.3	Evolution des temps en fonction de la température	31
2.4	Origine des relaxations	34
2.4.1	Relaxation secondaires.....	34
2.4.2	La relaxation principale (α) : Théories sur la mobilité.....	36
2.4.3	La jonction α/β :	40
3	Modification des relaxations dans les polymères.....	41
3.1	Effet de la chimie du polymère sur les relaxations	41
3.1.1	Effet de la configuration.....	41
3.1.2	Nature du monomère	42
3.1.3	Modification des groupes et chaînes pendants.....	42

Chapitre I	
3.2	Perturbateurs externes..... 44
3.2.1	Mélanges de polymères 44
3.2.2	Ajout de diluant..... 45
4	Relaxations hautes températures..... 49
4.1	Réseau élastomère 49
4.2	Modèles et théories..... 50
4.2.1	Réseaux non réticulés 50
4.2.2	Réseaux réticulés..... 52
5	Conclusion..... 53

1 Généralités sur les polymères

1.1 Définition

Un polymère est un matériau constitué de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Une macromolécule résulte de la polymérisation de petites molécules organiques, les monomères. Le polymère solide existe sous deux formes différentes (Figure 1-1) : à l'état amorphe, le polymère est un enchevêtrement non organisé de macromolécules (celles-ci sont sous la forme de pelotes statistiques) ; à l'état semi-cristallin les chaînes sont en partie organisées, le désordre dans le matériau n'est alors que partiel. Nous n'étudierons ici que des matrices amorphes.

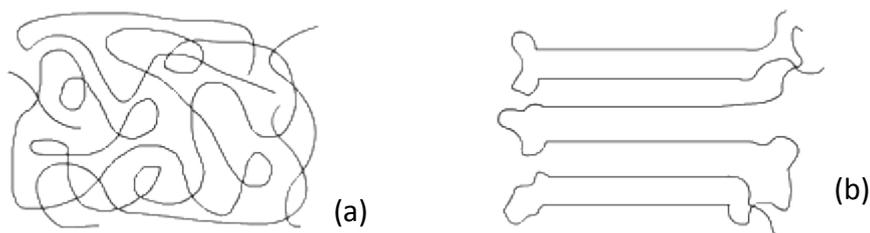


Figure 1-1: Polymère amorphe (a) et polymère semi-cristallin (b).

La cohésion des chaînes entre elle, se fait par le biais d'interactions physiques (les liaisons faibles de type Vander Waals et parfois liaisons hydrogène, les enchevêtrements) et parfois chimiques (le matériau est alors dit réticulé). Pour obtenir une réticulation des chaînes, dans le cas de chaînes macromoléculaires initialement non liées entre elles de manière covalente, des étapes supplémentaires sont nécessaires lors du procédé de mise en œuvre, et font intervenir des agents de réticulation. Le plus couramment utilisé dans le cas des élastomères, est le soufre ; celui-ci se fixe entre deux chaînes et forme des ponts de quelques atomes de soufre. Cette fixation peut être naturelle mais le processus est très lent. On utilise de ce fait des activateurs et des accélérateurs de réticulation (voir V).

1.2 La transition vitreuse

Une caractéristique commune à l'ensemble des matériaux amorphes (polymères, verres...) est l'existence d'une température dite de transition vitreuse.

Sur un diagramme, l'évolution du volume est représentée en fonction de la température Figure 1-2. Lorsque le polymère est refroidi depuis son état liquide, du fait qu'il est constitué de longues chaînes enchevêtrées, il ne peut, ou qu'en partie, cristalliser lorsque sa température descend en dessous de celle de fusion T_f . La phase amorphe entre donc dans l'état du liquide surfondu. Si le refroidissement se poursuit, on atteint une température, dite de transition vitreuse, T_g , où la forte viscosité du polymère bloque les réarrangements des atomes qui permettrait d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Les polymères amorphes peuvent donc être :

- A l'état vitreux : pour des températures inférieures à T_g le matériau apparaît dur et parfois fragile. La cohésion du matériau est assurée par les liaisons faibles (Van Der Waals, hydrogène, etc.).
- A l'état caoutchoutique, le matériau paraît mou et se comporte à haute température comme un liquide visqueux. Sa viscosité est fortement influencée par la longueur des chaînes.

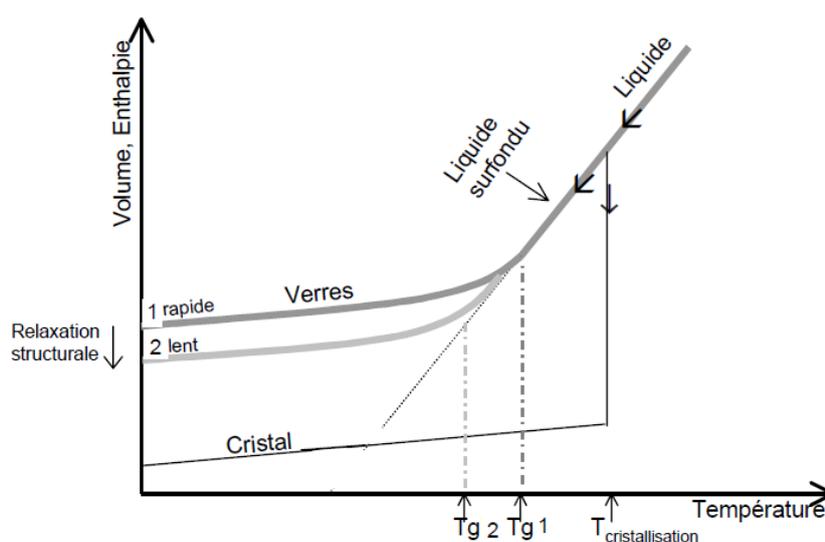


Figure 1-2: Schéma de l'évolution des grandeurs thermodynamiques (V ou H) en fonction de la température.

L'état vitreux est donc un état hors équilibre, et la transition vitreuse est un phénomène cinétique. La température de transition vitreuse (T_g) dépend ainsi de la vitesse de refroidissement : Plus le refroidissement est lent, plus les molécules ont le temps de se réorganiser, et donc plus la T_g est faible.

Il faudrait donc parler de zone de transition vitreuse plutôt que de température de transition vitreuse.

D'un point de vue mécanique, si on sollicite la matière sur un temps de l'ordre de la seconde, dans le domaine des petites déformations (domaine linéaire ou contrainte et déformation sont proportionnelles), la transition vitreuse correspond à une chute brutale du module apparent (d'environ 3 décades) d'un matériau avec l'augmentation de la température Figure 1-3: Evolution du module apparent..

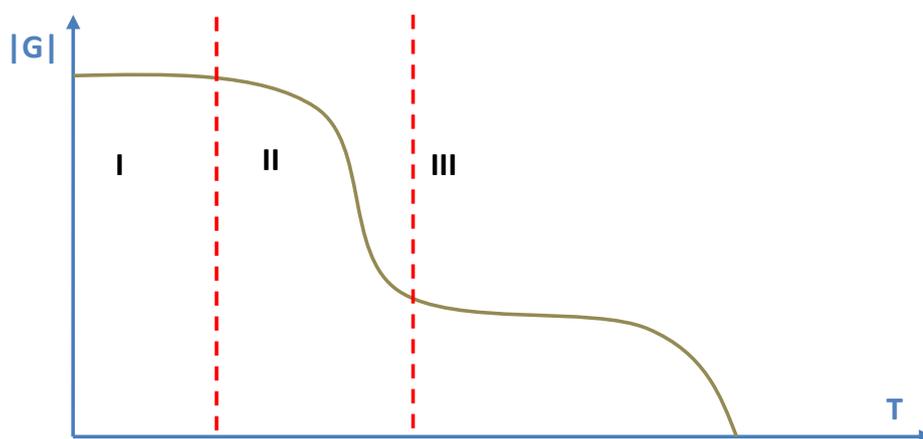


Figure 1-3: Evolution du module apparent. ($\log G$) en fonction de la température

- La zone I correspond au domaine vitreux : Les mouvements moléculaires sont localisés, les oscillations se font exclusivement autour de la position d'équilibre.
- La zone II correspond à la transition vitreuse.
- La zone III décrit le domaine caoutchoutique où l'on observe un plateau : La fin du plateau correspond à l'écoulement des chaînes. Les mouvements moléculaires sont de plus grande amplitude, et la rigidité est donc plus faible. Plus la masse molaire est faible plus la largeur du plateau caoutchoutique est petite, du fait d'un desenchèvement plus facile des chaînes. Si elles sont en dessous d'une valeur critique ($l_p \sim 100$), il n'y a pas d'enchevêtrements et donc pas de plateau

caoutchoutique). En outre, lorsque les chaînes sont réticulées, aucun écoulement ne peut être observé.

1.3 Comportement viscoélastique des polymères

Lorsqu'on soumet un matériau polymère à une sollicitation dans le régime linéaire, la réponse de celui-ci n'est pas instantanée. Pour pouvoir caractériser ce comportement, différentes méthodes existent notamment les essais de fluage (à contrainte imposée constante) et les essais de relaxation de contrainte (à déformation imposée constante). Dans le premier cas on obtient la complaisance du système $J(t)$ comme le rapport de la déformation temporelle sur la contrainte constante imposée, et dans le second cas le module $E(t)$ (pour la traction) ou $G(t)$ (pour le cisaillement), rapport de la contrainte temporelle sur la déformation imposée. Les deux essais conduisent aux mêmes informations sur le matériau.

On peut également utiliser la spectrométrie mécanique qui consiste à imposer des contraintes ou des déformations :

$$\sigma(t) = \sigma_o \cos(\omega t)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_o \cos(\omega t - \varphi)$$

Ce qui nous donne en notation complexe :

$$\sigma^*(j\omega) = \sigma_o \exp(j\omega t)$$

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_o \exp(j(\omega t - \varphi))$$

Le module et la complaisance sont définis comme il suit :

$$E^*(j\omega) = \frac{1}{J^*(j\omega)} = \frac{\sigma^*(j\omega)}{\varepsilon^*(j\omega)} = E'(\omega) + jE''(\omega) \quad (1.3.1)$$

Chapitre | I

où E' est le module élastique (ou encore de stockage), et E'' le module visqueux (ou de dissipation). On utilisera les lettres G' et G'' pour des déformations en cisaillement. On définit ainsi l'angle de perte :

$$\tan \varphi = \frac{E''(\text{ou } G'')}{E'(\text{ou } G')} \quad (1.3.2)$$

E'' ou G'' correspondent à l'énergie dissipée lors d'un cycle de mesure ; E' ou G' correspondent à l'énergie élastique mise en jeu pendant un cycle. L'angle de perte, aussi appelé coefficient de frottement interne ou d'amortissement, rend compte de l'écart au caractère élastique parfait du matériau étudié.

Le passage entre la réponse temporelle du polymère obtenu par les essais de fluage ou de relaxation de contrainte et la réponse fréquentielle obtenue en spectrométrie mécanique s'effectue par transformée de Fourier ou de Laplace Carson.

Ces essais représentés sur une échelle fréquentielle mettent en évidence des relaxations comme schématisées sur la figure.

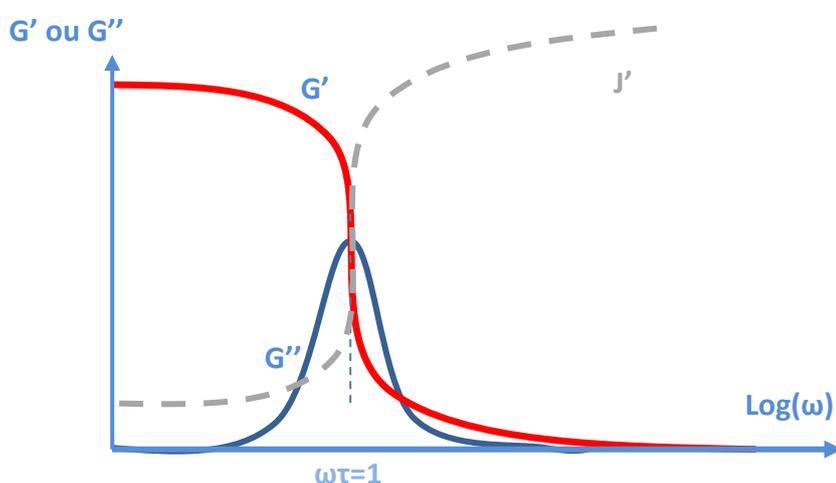


Figure 1-4: Schéma du comportement viscoélastique d'un polymère amorphe en fonction de la fréquence

On définit ainsi un module avant relaxation ("non relaxé"), un module "relaxé", et un temps et donc une fréquence caractéristique de cette relaxation. Trois types de

relaxations peuvent être observées dans les polymères, la relaxation principale (ou α), les relaxations secondaires (β , γ ...) et les relaxations hautes températures ($T > T_g$). Ces dernières seront étudiées en détail ultérieurement.

2 Les Relaxations mécaniques dans les polymères

2.1 Modélisation des relaxations

Pour modéliser le comportement viscoélastique d'un polymère, il est d'abord nécessaire de définir élasticité et viscosité. L'élasticité d'un matériau peut être communément représentée par un ressort (loi de Hooke), pour lequel contrainte et déformation sont proportionnelles:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.1.1)$$

Lorsqu'on relâche le ressort, celui-ci revient à sa position d'origine. Toute l'énergie fournie est alors restituée.

La viscosité est représentée par un amortisseur, c'est-à-dire un piston pouvant se déplacer dans un cylindre contenant un fluide visqueux Newtonien. La contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation. Lorsqu'on relâche le piston, celui-ci ne revient pas à sa position d'origine, l'énergie fournie est alors dissipée sous forme de chaleur :

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \cdot \dot{\varepsilon} \quad (2.1.2)$$

Le comportement viscoélastique complexe des matériaux polymères est ainsi modélisé de manière empirique par une association de ressorts et amortisseurs. Différents modèles rhéologiques sont ainsi utilisés: le modèle de Maxwell [1] permet par exemple de décrire relativement bien l'écoulement des polymères, le modèle de Zener [2] décrit grossièrement le comportement viscoélastique d'un polymère réticulé au voisinage de sa température de transition vitreuse, le modèle de Burgers est plus approprié pour un matériau non réticulé.

Chapitre | I

Le modèle mécanique le plus simple pour rendre compte d'une relaxation mécanique est le modèle rhéologique de Zener qui conduit en cisaillement à l'expression de G' et G'' suivante :

$$G'(\omega) = \frac{\Delta G}{1 + \omega^2 \tau^2} + G_r \quad (2.1.3a)$$

$$G''(\omega) = \Delta G \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.1.3b)$$

Avec : $\Delta G = G_n - G_r$

Dans le cas des verres et donc des polymères, un seul temps de relaxation ne suffit pas. Il est nécessaire de considérer une distribution de temps de relaxation, au contraire des relaxations impliquant la mobilité de défauts ponctuels dans les cristaux. L'origine de ces distributions est le plus souvent attribuée à la distribution de hauteur de barrière d'énergie à franchir dans la matière désordonnée. Par la suite, on verra la dépendance en température de ces distributions de temps.

2.2 Equations empiriques permettant de rendre compte des distributions apparentes des temps de relaxation

2.2.1 Fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [3]:

Cette fonction est aussi appelée « exponentielle étendue » car elle modifie simplement l'exponentielle simple du modèle de Debye. τ caractérise le temps de relaxation et b est le paramètre de largeur de la fonction ($0 < b < 1$). Plus le coefficient b est faible, plus la fonction est "étirée" sur le domaine temporel (F représente le module ou la complaisance selon l'expérience):

$$F(t) = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^b \quad (2.2.1)$$

Pour passer du domaine temporel au domaine fréquentiel, on peut utiliser la transformée de Laplace-Carson. Il est possible de calculer cette fonction de façon analytique pour $b=0,5$. Pour des valeurs différentes, il faut obligatoirement utiliser un développement en série de la fonction afin d'obtenir une approximation du module complexe. Elle est souvent utilisée pour les données RMN, de spectroscopie mécanique et diélectrique, diffusion de neutron quasi-élastique...Son intérêt est qu'elle est décrite par un seul paramètre.

2.2.2 Fonction de Havriliak-Negami (HN)[4]:

Les spectres de relaxation des polymères sont couramment ajustés par cette fonction. τ est caractéristique du temps de relaxation, α et γ sont les paramètres d'ajustement de cette fonction ($0 < \alpha_{HN}, \gamma_{HN} \leq 1$). Cette relaxation est souvent utilisée pour ajuster les données diélectriques, dans ce cas $F(\omega)$ équivaut à la permittivité diélectrique (complaisance), $\epsilon(\omega)$. On peut aussi utiliser cette fonction pour des données en module ($G(\omega)$ ou $E(\omega)$) pour l'ajustement des relaxations secondaires.

$$F^*(\omega) = F_\infty + \frac{\Delta F}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\gamma_{HN}}} \quad (2.2.2)$$

Avec : $0 < \alpha_{HN} < \gamma_{HN} \leq 1$

Cette relation rend compte à la fois de l'élargissement (α_{HN}) et de l'asymétrie (γ_{HN}) du pic de relaxation, par rapport à la fonction de Debye.

Une relation entre les paramètres modulables de HN et KWW a été proposée par Colmenero et son équipe [5, 6], le fit par HN restant cependant plus précis que le fit par KWW du fait du paramètre d'asymétrie:

$$\alpha_{HN} \cdot \gamma_{HN} = b^{1.23} \quad (2.2.3)$$

2.2.3 Modèle bi-parabolique

Ce modèle a été repris lors du développement de la théorie des défauts quasi-ponctuels (modèle de Perez). Il est plus apprécié que le modèle de Havriliak-Negami car il décrit un comportement physique : la mobilité moléculaire autour de T_g . Il est plutôt utilisé pour décrire des relaxations mécaniques ; en cisaillement, on aura :

$$G^*(i\omega) = \frac{G_{nr}}{1 + (i\omega\tau)^{-\chi} + Q(i\omega\tau)^{-\chi'}} \quad (2.2.4)$$

Q est un facteur environ égal à 0,3 pour les polymères amorphes. χ est le facteur de corrélation (ou paramètre d'ordre).

2.3 Evolution des temps en fonction de la température

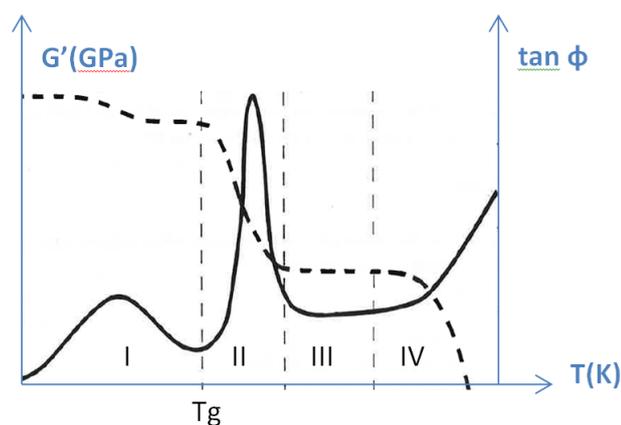


Figure 2-1: Comportement viscoélastique d'un élastomère amorphe en fonction de la température. I : état vitreux ; II : relaxation α ; III : plateau caoutchoutique ; IV : écoulement des chaînes (non réticulés).

Les processus de relaxations sont thermiquement activés, les temps de relaxation sont donc fonction de la température Figure 2-1 . On trace des diagrammes d'Arrhenius qui représentent la variation du logarithme des temps de relaxation ($\log(\tau)$ ou $\ln(\tau)$) avec l'inverse de la température ($1/T$) Figure 2-2. Cette représentation permet de distinguer la relaxation principale des relaxations secondaires. En effet, les mouvements simples et localisés (relaxations secondaires) nécessitent moins d'énergie pour être activés. En outre, les relaxations β se produisent à plus basse température que la relaxation principale.

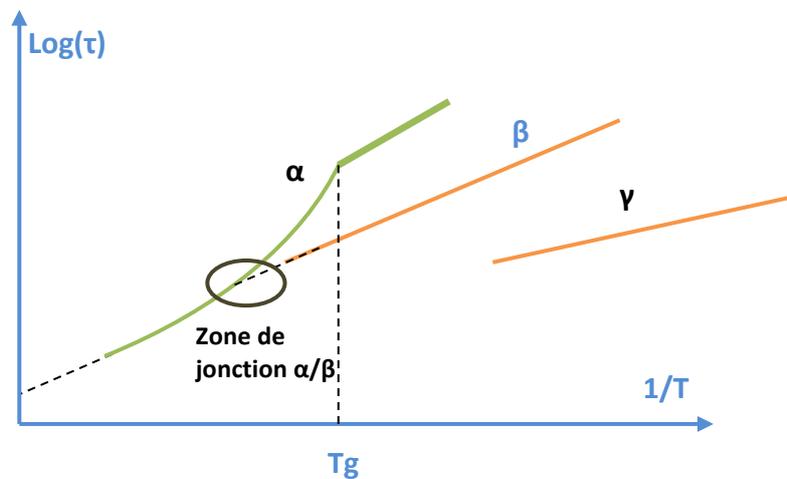


Figure 2-2: Diagramme d'Arrhenius.

Les temps de relaxation β décrivent une loi de type Arrhenius sur une large gamme de températures.

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (2.3.1)$$

Dans l'approche de Starkweather, l'énergie d'activation est distribuée : au lieu d'attribuer à la relaxation secondaire une énergie d'activation Ea (saut de barrière énergétique), on utilise la loi d'Eyring, donc une entropie et enthalpie libre d'activation ΔSa et ΔHa [7-9] :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta Sa}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta Ha}{RT}\right) \quad (2.3.2)$$

Cette équation est souvent utilisée pour décrire des relaxations anélastiques. On peut introduire une distribution de l'énergie d'activation : $\Delta E_a = \Delta H_a - T \Delta S_a$. La distribution de temps de relaxation τ_β provient donc d'une distribution de l'entropie et/ou de l'enthalpie d'activation [10].

Les temps de relaxation α présentent trois types de comportements différents en fonction de la température. A basse température (pour $T < T_g$), le logarithme des temps caractéristiques est proportionnel à l'inverse de la température. Le matériau est dit dans un état iso-configurationnel, on suppose que le système est dans un état figé : le temps expérimental est très inférieur à la dynamique de sa relaxation structurale [11].

Ensuite, pour des températures comprises entre T_g et $T_g + 100$, la variation des temps de relaxation répond à une loi empirique de type Vogel Fulcher Tamman (VFT) [12]. L'énergie d'activation apparente est d'autant plus grande que la température diminue et approche de la transition vitreuse.

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{B}{T - T_0} \right] \quad (2.3.3)$$

Avec τ_0 = facteur pré-exponentiel (s) et T_0 en Kelvin ($\approx T_g - 30$).

Remarque : Dans la littérature, l'évolution du facteur de glissements de la relaxation α est souvent décrite par la loi de William Landel Ferry [13]. Cette équation s'applique pour des températures comprises entre T_g et $T_g + 100$:

$$\log(a_T) = \frac{-[C_{1WLF} (T - T_g)]}{[C_{2WLF} + (T - T_g)]} \quad (2.3.4)$$

C_{1WLF} et C_{2WLF} sont deux coefficients qui ont souvent été considérés comme universels, leur valeur valant respectivement 17,44 et 51,6°C. De fait, ils sont propres au polymère étudié et leur valeur est comprise respectivement entre 14 et 18 et 30 et 70°C pour un polymère

linéaire. On peut, à partir des coefficients VFT, retrouver C_{1WLF} et C_{2WLF} : $C_{1WLF} = \frac{2,313 B}{T_{ref} - T_0}$

et $C_{2WLF} = T_{ref} - T_0$.

2.4 Origine des relaxations

2.4.1 Relaxation secondaires

Les relaxations secondaires (β , γ ...) ne concernent que quelques groupements spécifiques attachés à la chaîne principale. Elles correspondent à un mouvement moléculaire ou à des changements de conformation plus ou moins localisés (crankshaft ou manivelle). Suivant la nature de la molécule, les mouvements associés sont plus ou moins coopératifs. L'amplitude de ces relaxations (c'est-à-dire la chute de module élastique associée) est relativement faible. Il est parfois possible de connaître précisément quelle partie de la chaîne moléculaire en est responsable (Figure 2-3) [10].



Figure 2-3: Schéma des mouvements manivelle (à gauche) ou crankshaft (à droite).

Dans l'isoprène (IR), la rotation des groupements latéraux concerne par exemple les méthyles [14]. Le polyéthylène téréphtalate (PET) [15] présente, en spectroscopie mécanique à 1Hz, une relaxation secondaire à 100K pour une énergie d'activation de 70 kJ. L'asymétrie du pic et la différence d'entropie d'activation (ΔS) déterminée par une loi d'Eyring, associée aux temps haute et basse température, amènent à penser que deux contributions différentes composent cette relaxation : des mouvements π -flip du groupement phényle et des mouvements des carboxyles (COOR). Cette relaxation est aussi visible en spectroscopie diélectrique, on peut donc l'attribuer aux seuls groupements polaires de la chaîne, les carboxyles.

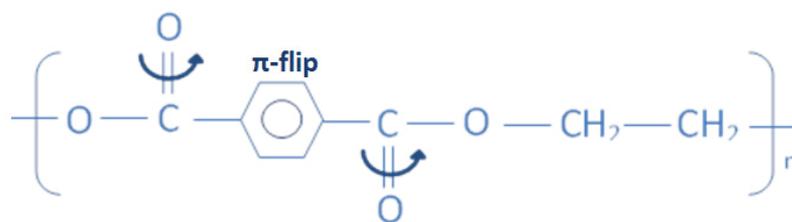
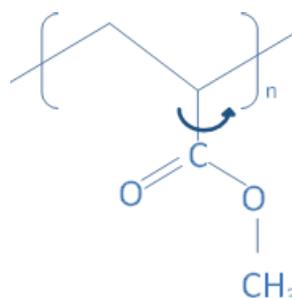


Figure 2-4 : Rotation des groupements carboxyles du PET.

La relaxation β des méthyles méthacrylates (MMA)[16] est également attribuée à la rotation de groupement carboxyles (ici COOR) autour de la chaîne principale Figure 2-5. Des études RMN ont aussi permis d'identifier des mobilités de type π -flip de ces groupements ester, ces mouvements entraînant des rotations d'angle de la chaîne principale sur des distances de l'ordre de 6 à 8 carbones. Cependant, les changements de conformation de la chaîne principale se font plutôt dans la partie haute température de la relaxation β . L'énergie d'activation de la relaxation augmente avec l'amplitude de rotation des carboxyles.

Figure 2-5: Rotation des groupements carboxyle du poly(méthyl-méthacrylate) (PMMA)



Pour certains polymères il est donc possible de distinguer deux types de mouvements donc de séparer les parties haute et basse température de la relaxation β . C'est aussi le cas par exemple du Bisphénol A Polycarbonate (BPA-PC) où la relaxation β provient de deux phénomènes différents: la partie basse température est attribuée à l'oscillation des phényles et aux mouvements des carbonates alors que la partie haute température est attribuée à une rotation type π -flip des phényles, couplée à des changements de conformation chaise de la chaîne carbonée (Figure 2-6). On a donc une forte coopérativité intramoléculaire.

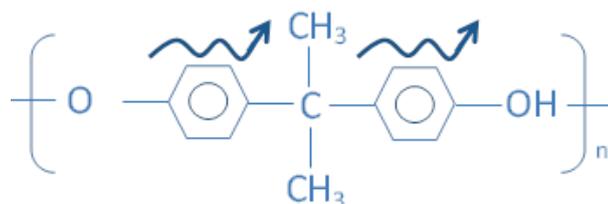


Figure 2-6: Oscillation des groupements phényles du PBA.

Dans le polyisobutylène (PIB) [17] [18] également, la rotation des groupements méthyles n'est pas la seule contribution de la relaxation β : des changements conformationnels de la chaîne principale sont visibles en diélectrique. Le Polybutadiène [19] (PB) quant à lui est polymérisé sous deux configurations différentes, il y a donc deux types de mouvements possibles: La rotation du 1,2 vinyle (Figure 2-8) et les changements de conformation au sein des groupes 1,4 *cis/trans* (Figure 2-7).

Figure 2-7: Rotation du groupement vinyle du 1,2PB.

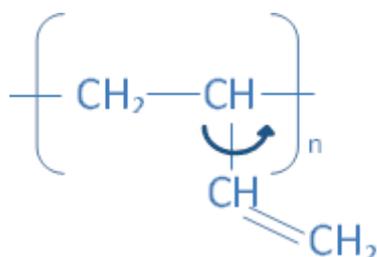
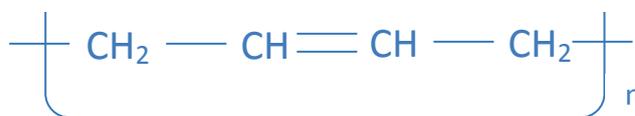


Figure 2-8: Changement de conformation *cis/trans* pour le 1,4PB.



2.4.2 La relaxation principale (α) : Théories sur la mobilité

Elle correspond à des mouvements collectifs d'unités structurales. On considère que cette relaxation implique 20 à 100 monomères (soit environ le nombre d'unités de répétition comprises entre 2 enchevêtrements), elle est donc hiérarchiquement corrélée. Elle est associée à la transition vitreuse des polymères. La chute du module est de l'ordre de 3 à 4 décades et le pic de frottement interne $\tan \phi$ peut atteindre 10. Plusieurs théories ont vu le jour pour tenter de modéliser la relaxation principale, associée à la transition vitreuse des systèmes amorphes.

2.4.2.1 Théorie du volume libre

La théorie du volume libre proposée par Doolittle [20] en 1951, a été ensuite reprise par Cohen [21] et Turnbull [22, 23] en 1970.

Chaque molécule s'apparente à une sphère piégée dans une cage, formée par l'interaction avec ses plus proches voisins. A basse température, la taille moyenne de ces cages, v_m , tend vers v_o , taille des cages en l'absence d'agitation thermique dans un arrangement compact. Lorsqu'on augmente la température, la taille des cages augmente. A la température T_o , la taille des cages devient suffisamment grande pour permettre le déplacement des molécules, sans pour autant changer leur énergie potentielle moyenne U . Il y a libération de mouvements moléculaires, donc augmentation brutale du coefficient de dilatation thermique et de la capacité calorifique.

Les mouvements moléculaires ne sont donc permis que si la taille de l'espace vide est supérieure ou égale à la taille de la molécule. Le matériau se réarrange par diffusion, avec un temps moyen τ_m :

$$\tau_m = \tau_o \exp\left(\frac{v_o}{v_{fm}}\right) \quad (2.4.1)$$

Avec: v_{fm} = volume libre moyen

Cette théorie reste trop succincte et n'est applicable qu'à l'état liquide. En effet, elle ne s'applique qu'à des mouvements moléculaires, et ne tient pas compte des mouvements coopératifs présents à une température proche de l'état vitreux. De plus, elle omet la présence de liaisons intramoléculaires et de sauts thermiquement activés liés par exemple au changement de conformation des macromolécules. Enfin, l'étude du volume spécifique seule ne permet pas de comprendre l'évolution des temps de relaxation en fonction de l'histoire thermique ou mécanique (déformation) du matériau (vieillessement physique, etc.).

2.4.3 Modèle des effets couplés de Ngai

Dans le système, proposé par Ngai [24] [25], il existe un temps de coupure t_c séparant deux régimes de dynamique. t_c est de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} s = temps de Debye) et correspond au temps nécessaire à la manifestation des mouvements coopératifs. Pour des temps courts, les unités relaxent indépendamment les unes des autres conduisant à une dépendance exponentielle des fonctions de corrélation :

$$\Phi(t) = \exp - \left(\frac{t}{\tau_1} \right) \text{ pour } t < t_c$$

Pour des temps plus longs, les interactions interviennent et la coopérativité augmente :

$$\Phi(t) = \exp - \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^b \text{ pour } t > t_c$$

b (ou $n=1-b$) est un paramètre de corrélation : il augmente si la corrélation augmente.

Le temps de relaxation τ d'une relaxation coopérative peut donc s'écrire sous la forme :

$$\tau = t_c \left(\frac{\tau_1}{t_c} \right)^{\frac{1}{(1-n)}} \quad (2.4.2)$$

L'influence de la structure se manifeste d'abord à travers τ_1 qui est un mécanisme de mouvement primitif, et que l'on peut calculer connaissant n (paramètre de corrélation) et t_c .

2.4.3.1 Modèle de Perez

On sait qu'à l'état désordonné de la matière, tel que pour les liquides, existent des fluctuations locales de densité. Perez et al. [26, 27] ont défini les zones présentant un écart de densité (et donc d'enthalpie et d'entropie) par rapport à la moyenne comme étant des défauts-quasi ponctuels.

Lorsqu'on applique une contrainte, les unités structurales ayant le plus de mobilité se réorganisent et créent un cisaillement local. L'énergie emmagasinée en bordure du micro-domaine, lui permettra de retrouver sa configuration initiale après décharge de l'échantillon. Le temps initial nécessaire au premier réarrangement (nucléation des micro-domaines

Chapitre | I

cisaillés ou MDC) au sein de défauts ponctuels est attribué aux mécanismes contribuant à la relaxation β . Si l'on maintient la contrainte pendant un temps suffisamment long, les molécules diffusent par mouvements hiérarchiquement corrélés et la taille des micro-domaines augmente. Les bordures des MDC se rejoignent, annulant l'énergie élastique des lignes qui les bordent. C'est un processus réversible qui correspond à la relaxation principale α avec un temps caractéristique associé τ_α Figure 2-9.

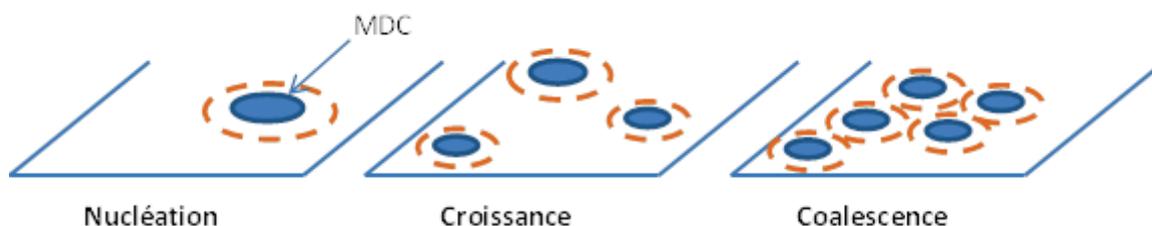


Figure 2-9: Représentation des micro-domaines cisailés dans le modèle de Perez en fonction de la contrainte appliquée.

Les mouvements atomiques sont considérés comme hiérarchiquement corrélés et les mouvements précurseurs de la relaxation α sont les mouvements de la relaxation β . τ_β est le temps moyen du saut thermiquement activé d'une unité structurale, supposé constituer une contribution à la relaxation β . Il suit une loi d'Arrhenius :

$$\tau_\beta = \tau_{0\beta} \exp\left(\frac{U_\beta}{kT}\right) \quad (2.4.3)$$

Avec U_β = énergie d'activation de cette relaxation

$\tau_{0\beta}$ = temps pré-exponentiel

Le temps caractéristique τ_{mol} correspond à la durée moyenne du mouvement d'une unité structurale sur une distance égale à sa dimension :

$$\tau_{mol} = \tau_{0\alpha} \cdot \exp\left(\frac{\tau_\beta(T)}{\tau_{0\alpha}}\right)^{\frac{1}{\chi(T)}} \quad (2.4.4)$$

Avec $\chi(T) = \chi_0 + a(T - T_g)$ pour $T > T_g$ ($\chi(T) = \chi_0$ pour $T < T_g$).

χ est le paramètre de corrélation qui rend compte de l'ordre du système. Il augmente avec la concentration de défauts. τ_{mol} est proportionnel (via le facteur $\chi^{1/\chi}$) au temps caractéristique

de la relaxation, déterminé expérimentalement à partir du maximum du pic du module visqueux.

Lors d'une relaxation structurale, on a diminution de la concentration de défauts, donc du paramètre d'ordre :

- Lorsque χ vaut 0, l'ordre est parfait comme dans un cristal : la perturbation d'une unité structurale amène à la mise en mouvement de toutes les autres unités.
- Lorsque χ vaut 1, nous sommes en configuration de désordre maximum, les mouvements sont indépendants les uns des autres.

Ce modèle permet donc de rendre compte de l'évolution des temps de relaxation en dessous mais aussi au-dessus de T_g . Il donne aussi un sens physique aux paramètres dont dépend le temps caractéristique.

2.4.4 La jonction α/β

Il existe une zone de haute température et haute fréquence autour de $1,2xT_g$ où les deux relaxations α et β se rejoignent, lorsque β existe. Elle est notée T_m pour « merging temperature » (zone de jonction). Dans cette zone, le temps de mobilité local devient du même ordre de grandeur que celui de la mobilité généralisée. L'évolution des temps de relaxation β après cette zone de jonction n'est pas parfaitement établie: Les mouvements de la relaxation β sont-ils précurseurs de la α ou est-ce la relaxation α qui influence β ? Y-a-t-il des phénomènes de couplages entre les mouvements locaux de β et les mouvements de plus grande amplitude α ?

Plusieurs scénarios sont envisageables (Figure 2-10) :

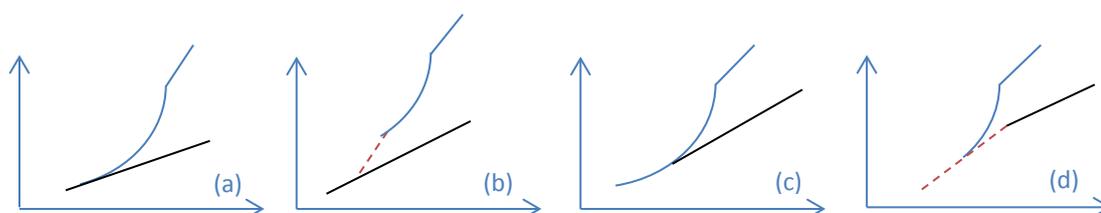


Figure 2-10: Modélisation des scénarios pour la jonction α/β .

Johari a proposé un processus où les deux fonctions α et β tangentent à haute température et ne sont pas affectées par la jonction (a). Le deuxième (b) scénario implique un changement de la relaxation α alors que dans le scénario (c), seule la relaxation β est perturbée. Le dernier scénario (d) suppose une modification des deux relaxations.

3 Modification des relaxations dans les polymères

La modification des relaxations principale ou secondaires peut se faire par deux voies différentes :

- soit en modifiant directement la chimie de la chaîne lors de la synthèse (microstructure, longueur des groupes pendants, polarité des groupes pendants...)
- soit en ajoutant des perturbateurs de mobilité après synthèse (huiles, autre polymère...)

3.1 Effet de la chimie du polymère sur les relaxations

3.1.1 Effet de la configuration

Certains polymères comportant des monomères diéniques (polyamides, polybutadiène..) peuvent polymériser de plusieurs façons différentes, selon le carbone impliqué dans la chaîne carbonée. L'optimisation des conditions de synthèse permet aujourd'hui de contrôler le taux de chaque groupement dans le matériau final. Jouer sur ces taux modifie la réponse viscoélastique du polymère. C'est ce qu'a montré Hoffman [19] et son équipe sur le polybutadiène (PB). L'étude réalisée en spectroscopie diélectrique concerne l'effet de la variation du taux de 1,2 vinyle sur les relaxations. La variation de la microstructure dans le PB a un impact important sur la température transition vitreuse, sans pour autant changer la forme des pics de relaxation principale : plus on augmente le taux de 1,2, plus T_g augmente. On remarque aussi une diminution de la hauteur du pic β avec l'augmentation du pourcentage de vinyle. L'augmentation de la largeur du pic avec le taux de vinyle suggère que ce dernier a besoin de plus de place pour relaxer que les groupements 1,4. Ce n'est donc pas l'augmentation de la T_g avec le taux de vinyle qui joue un rôle sur la

mobilité de la relaxation β , mais l'ajout de groupements à fort encombrement stérique, les vinyles.

3.1.2 Nature du monomère

Dans le cas des copolymères, ce sont les taux respectifs de chaque monomère du mélange qui impactent la mobilité générale du matériau.

Monnerie et al. ont comparé les relaxations dans les cyclo-alkyles de deux copolymères [16] : méthyl méthacrylate-co-N-cyclohexyl Meleimide (CMI) et méthyl méthacrylate-co-N-méthyle Glutarimide (MGI). L'ajout de CMI limite la partie basse température de la relaxation β attribuée aux mouvements de rotation des groupes ester de la chaîne principale. Pour un pourcentage de CMI important, il y a disparition totale de ces mouvements. La partie haute température de la relaxation β est la plus affectée par cet ajout de CMI, à cause de la diminution de T_g . Ces deux effets couplés font que la température de la relaxation β diminue avec l'augmentation de la concentration en CMI. Pour le second mélange, les effets sont différents : A basse température, il y a couplage entre les π -flip des esters et les MGI, les pertes mécaniques augmentent, les rotations des esters sont ralenties. A plus haute température, des réorientations du cycle glutarimide se produisent autour de la chaîne principale (pour des taux de MGI supérieurs à 20%).

E. Muzeau a étudié l'effet du taux de styrène dans un copolymère S-MMA (styrène/méthyle méthacrylate) ; deux relaxations sont visibles sous T_g : une attribuée aux groupements MMA à basse température et une à plus haute température, attribuée aux styrènes. Lorsque le taux de PMMA diminue, la relaxation basse température est déplacée vers les temps courts et son énergie d'activation diminue. Par ailleurs, l'amplitude de la contribution haute température est proportionnelle à la quantité d'unité PS dans le copolymère.

3.1.3 Modification des groupes et chaînes pendants

Les mouvements des groupes pendants de la chaîne principale sont le plus souvent responsables des relaxations secondaires. Les effets sur les relaxations secondaires de la longueur (ou de l'encombrement) des groupes pendants sont propres à chaque polymère.

Cependant on remarque deux tendances : soit le groupe pendant a des affinités avec le reste de la chaîne (du fait de sa polarité, de liaisons hydrogène, de son encombrement stérique...) et dans ce cas la relaxation β est bloquée donc diminuée en intensité (on parle d'"anti-plastification"); soit il y a création d'espace ou « assouplissement » de la structure de la chaîne et les mouvements locaux sont favorisés. On parle alors de plastification interne.

Une étude sur des MMA (méthyle méthacrylate) [28, 29] différents par la longueur et/ou l'encombrement de leur groupe pendant a été réalisée afin de comprendre l'impact de ces groupes pendant sur les relaxations secondaires : le poly(méthyle méthacrylate) PMMA, le poly(butyl-méthacrylate) (PBMA), poly(ethyl-méthacrylate) (PEMA), le poly(butyl-méthacrylate) (PBMA), le poly(hexyl-méthacrylate) (PHEMA) et le poly(isobutyl-méthacrylate) (PisoBMA). De façon générale, l'augmentation de la longueur du groupe pendant n'a aucune influence sur la forme de la relaxation β , seule T_g augmente. Lorsque le groupement est plus compact et plus proche de la chaîne (comme pour le PisoBMA ou le PHEMA) il y a augmentation de la rigidité de la chaîne, donc de l'énergie d'activation de la relaxation β . La thèse de Meniszez [29] porte aussi sur l'influence de la longueur des chaînes latérales sur les relaxations primaire et secondaires des PBMA: le poly(n-butylméthacrylate) (PnBMA), le poly(isobutyl-méthacrylate) (PisoBMA) et le poly(ter-butylméthacrylate) (PterBMA). Des mesures diélectriques et mécaniques ont été effectuées et amènent aux mêmes conclusions: la relaxation α se déplace vers les hautes températures quand l'encombrement du groupement butyl augmente, alors que position et forme de la relaxation β restent identiques.

Des polystyrènes ont été fonctionnalisés par différents groupes pendants, plus ou moins polaires : cyano, hydroxyde, acétate, éthyle éther [30, 31]. Le signal diélectrique augmente avec la polarité des groupements (il est multiplié par rapport à la référence avec le groupe pendant cyano). Il y a aussi un élargissement des pics, la relaxation devient donc hétérogène : une seconde contribution due aux groupements polaires apparaît. Pour le groupe OH on a en outre un élargissement à basse fréquence, probablement due à la formation de liaisons hydrogènes inter OH.

Une étude a été menée sur l'influence des groupes pendants rattachés aux phényles du BPA-PC [16]. Si on ajoute des substitués comme Cl, Br ou CH₃, la relaxation β est fortement déplacée vers les hautes températures, et ce d'autant plus que les groupes sont polaires. Dans ce cas, la polarité freine la mobilité, et il faut plus d'énergie pour la mise en mouvement.

3.2 Perturbateurs externes

3.2.1 Mélanges de polymères

Un mélange de deux polymères est différent d'un copolymère mais son effet sur la mobilité est comparable. Zawada et Fuller [32] ont étudié l'influence de la concentration en 1,2 PB dans un mélange PB/IR. Les spectres de modules de pertes en diélectriques montrent que l'augmentation de la concentration en PB entraîne un élargissement du pic de la relaxation principale et de la température de transition vitreuse. L'augmentation du coefficient β_{KWW} avec la concentration en PB montre que les groupements vinyliques favorisent les mouvements coopératifs. En effet, ceux-ci ont besoin d'un plus grand volume lors du changement de conformation. Les encombrements stériques deviennent donc plus importants lorsque la concentration en vinyle augmente.

Pour les mélanges poly(méthyle méthacrylate)/methyl methacrylate-co-N-cyclohexyl Meleimide (PMMA/CMI), la rigidité du groupe pendent du CMI (cycle) empêche la propagation de la rotation de la chaîne de PMMA lors des mouvements π -flip des carboxyles (COOR), ce qui a pour effet d'atténuer l'intensité de la relaxation β haute température et donc de diminuer la température de la β . Pour les mélanges avec des methyl methacrylate-co-N-méthyle Glutarimide (MGI), la mobilité de chaîne PMMA n'est pas perturbée car les groupes pendent (méthyle) sont plus « souples ».

3.2.2 Ajout de diluant

La plupart des diluants ajoutés dans les polymères (huiles, petites molécules...) ont une T_g inférieure à la T_g du polymère. Ils ont des effets différents sur les relaxations principale et secondaires.

3.2.2.1 Relaxation principale α

On parle d'un effet plastifiant lorsqu'il y a diminution des temps de relaxation après ajout de diluants (nommés alors plastifiants). Ces plastifiants doivent être parfaitement miscibles avec le polymère et avoir une température de transition vitreuse aussi faible que possible, afin d'abaisser au maximum les temps de relaxation, avec la plus faible concentration en additif possible. Par ailleurs, pour éviter la diffusion du plastifiant hors de la matrice polymère, celui-ci doit avoir un faible coefficient de diffusion. C'est le cas des molécules non linéaires à haute masse molaire.

Plusieurs théories ont vues le jour afin d'expliquer la plastification [33-35]. La plus souvent évoquée fait intervenir le volume libre : même à 0 K, un matériau contient des « trous » énergétiques qui permettent des mouvements de la structure. Si on ajoute un plastifiant, on s'attend à une augmentation du volume libre donc une diminution du nombre d'interactions entre les chaînes polymères. Ceci a pour conséquence d'augmenter la possibilité de mouvements moléculaires. Cependant, il est préférable de parler d'augmentation du désordre plutôt que de volume libre : dans le cas du polyamide, l'ajout d'eau diminue la T_g (plastification) mais augmente la densité du polymère [36].

3.2.2.2 Relaxations secondaires

L'impact sur les relaxations β des diluants n'est pas universel. Dans certain cas, les mouvements coopératifs sont favorisés au détriment des mouvements plus locaux. On trouve aussi un phénomène propre aux relaxations secondaires et déjà évoqué

précédemment : l'anti-plastification ; la relaxation est déplacée vers les hautes températures et souvent son intensité décroît.

Les mélanges PVC-BBP (benzyle butyle phtalate) ou PVC DOP (di(2-ethylhexyl)phtalate) montrent en effet une réduction de l'intensité de la relaxation β [37] (Figure 3-1).

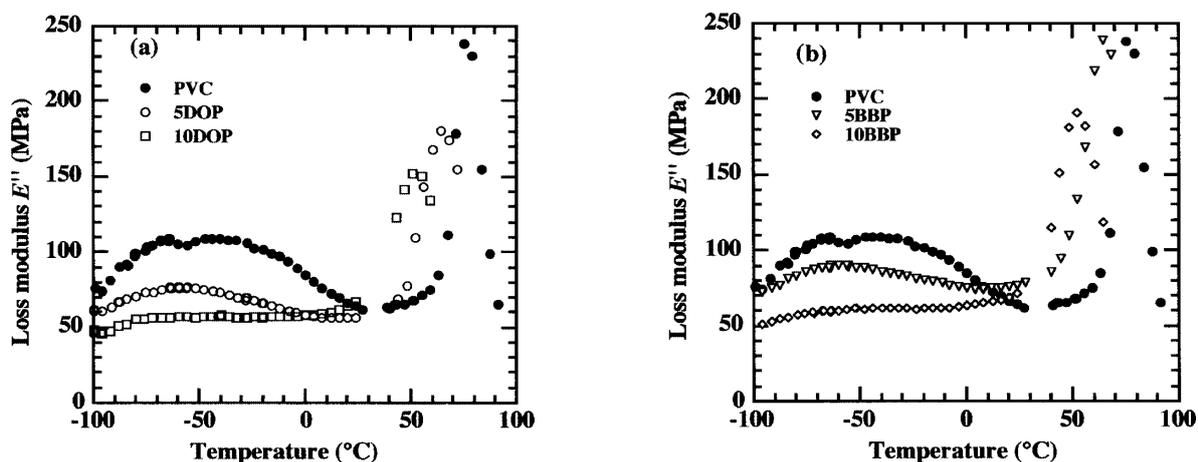


Figure 3-1: Module imaginaire en fonction de la température pour différents taux de plastifiants: BBP (b) et DOP (a).

De même, lorsqu'on ajoute du tétra-méthyle bisphénol A polycarbonate (TMPBA-PC) au PBA-PC [16], seule la partie haute température de la relaxation est affectée : plus on ajoute des tétra-méthyles, plus cette partie de la relaxation diminue en amplitude ; en effet, la rigidité des chaînes de TMBPA augmente l'encombrement stérique et donc la coopérativité intermoléculaire est affectée (Figure 3-2).

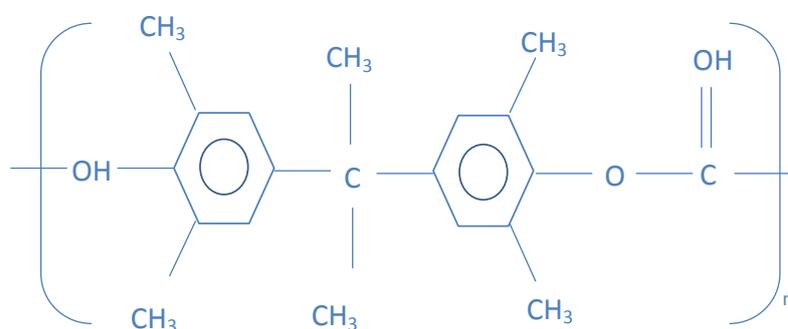


Figure 3-2: Tétraméthyle bisphénol A polycarbonate (TMPBA-PC).

L'amplitude des relaxations secondaires diminuant, on a une augmentation du module avant T_g , mais l'élongation à la rupture est réduite. C'est le cas par exemple

lorsqu'on ajoute de l'Arochlor 5460 (diluant) à différents polymères comme le polysulfone, le PVC ou encore le Bisphénol A polyhydroxyether (Figure 3-3).

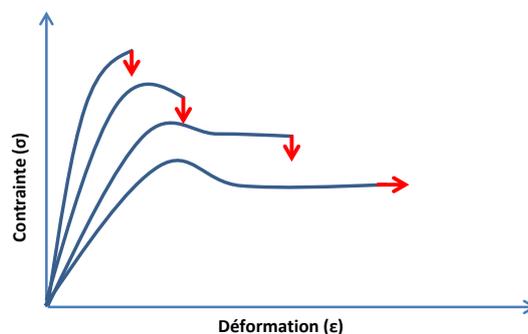


Figure 3-3: Contrainte en fonction de la déformation pour différents taux de plastifiants.

Les différents plastifiants utilisés pour le PET (polyéthylène terephthalate) sont le DMT(dimethyl tere-phthalate) et le TPDE (Tetrachlorophtalic dimethyl ester) [16]. La relaxation β du PET est composée de deux contributions, l'une à basse température et l'autre à haute température. Lorsqu'on ajoute 10% en masse de ces plastifiants, il y a suppression de la partie haute température de la relaxation β mécanique. Le maximum du pic de relaxation est donc décalé de 100 à 90K et son énergie d'activation diminue. La dilution n'a aucune influence sur les mouvements des carboxyles, mais bloque les groupements phényles (Figure 1-1Figure 3-4).

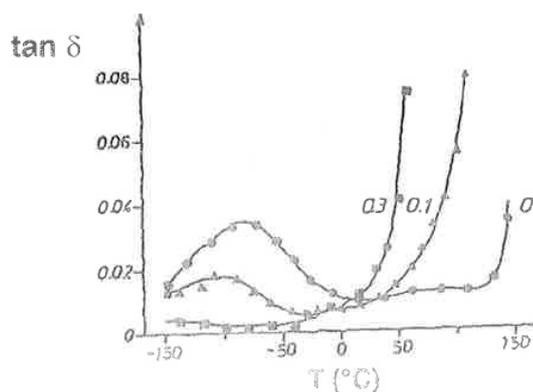


Figure 3-4: Module de pertes mécaniques du BPA-PC à 10Hz en fonction de la température pour différentes concentrations en anti-plastifiant (Arochlor 1254).

Le phénomène d'anti-plastification reste difficile à expliquer; il fait intervenir, on l'a vu, des interactions entre les molécules de plastifiant et les groupements de la chaîne polymère, ce qui entraîne à l'échelle de la relaxation β , une perte de mobilité. Néanmoins,

Chapitre | I

malgré ces interactions, la relaxation principale est déplacée vers les basses températures, comme dans le cas de la plastification. Une approche basée sur le volume libre [38] suggère que l'anti-plastification est à relier aux effets de bouts de chaînes : le diamètre des molécules anti-plastifiantes doit être égal à celui du volume libre en bout de chaîne, le diluant se place alors dans les plus petits espaces libres, ce qui réduit la mobilité de la chaîne. Le module et la fragilité du polymère sont alors augmentés. Lorsque la concentration en huile atteint la limite de solubilité, on a séparation de phase et donc plastification. Le volume du domaine « huile » devient alors plus grand que le volume libre moyen Figure 3-5.



Figure 3-5: Schéma d'un mélange polymères diluant pour les grandes masses molaires (à gauche) et les masses molaires plus faibles (à droite).

Une étude sur le bisphénol A [39] a permis de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des anti-plastifiants les plus efficaces. Ceux-ci doivent être rigides et polaires (contenir des groupements halogène, nitrogène, oxygène ou soufre), leur Tg doit être supérieure à -50°C et ils doivent avoir au moins deux cycles aromatiques. Il y a donc des contraintes de rigidité, de polarisation et de taille. Les mêmes auteurs se sont ensuite intéressés aux propriétés des polymères pouvant être anti-plastifiés par ces molécules [40]. Les résultats montrent que le polymère doit avoir des chaînes rigides et être polaire. Les polymères ayant des chaînes trop flexibles ne sont pas "anti-plastifiables".

4 Relaxations hautes températures

Nous allons à présent étudier les phénomènes de relaxation dits "haute température", c'est-à-dire se situant dans le domaine caoutchoutique ($T > T_g$).

4.1 Réseau élastomère

Les élastomères étudiés ici sont réticulés au soufre, les chaînes forment donc un réseau dans lequel on retrouve trois éléments distincts : les nœuds de réticulation, les enchevêtrements et les bouts de chaînes.

- Les nœuds de réticulation (ou ponts) sont des liaisons chimiques entre les chaînes et sont donc permanents.
- Les enchevêtrements sont des interactions physiques (stériques) entre les chaînes. A la différence des ponts, ils peuvent être modifiés par l'agitation thermique des macromolécules.
- Et enfin, les bouts de chaîne correspondent aux parties terminales de la chaîne (avant le premier nœud et après le dernier nœud). Dans le cas d'un réseau à faible taux de réticulation (peu de nœuds chimiques), ces bouts de chaîne peuvent être enchevêtrés.
- Il existe aussi un certain nombre de chaînes ne comportant aucune liaison chimiques avec leurs voisines, les chaînes libres. A moins qu'elles n'aient été introduites *a posteriori* dans le matériau, ce nombre varie en fonction de la distribution de la longueur des chaînes et du taux de réticulation. En effet, plus les chaînes sont courtes, plus la probabilité de trouver un pont sur celles-ci est faible. Il en est de même pour les faibles taux de réticulation.



4.2 Modèles et théories

Plusieurs modèles et théories existent pour expliquer le comportement haute température des polymères. Il est indispensable de séparer deux cas selon que le polymère soit réticulé chimiquement ou non.

4.2.1 Réseaux non réticulés

4.2.1.1 Modèle de Rouse

Le modèle de Rouse développé en 1953 est le modèle le plus simple capable de prévoir une distribution des temps de relaxation des polymères. Il s'applique aux chaînes courtes libres, ne comportant donc ni enchevêtrements ni nœuds de réticulation, où seul le coefficient de friction intervient. Il considère que la chaîne polymère peut être comparée à un enchaînement de N billes (masses) séparées par $N-1$ ressorts de longueur initiale b et pouvant pointer dans toutes les directions, indépendamment les uns des autres. Tout déplacement d'une masse dans un milieu visqueux de coefficient de frottement ζ se traduit par une décomposition en modes normaux dont l'amplitude de déplacement (X) est :

$$X_p = X_{po} \exp \left[-\frac{3k_B T}{\zeta_o b^2} \left(\frac{p\pi}{N} \right)^2 t \right] = X_{po} \exp \left[-\frac{t}{\tau_p} \right] \quad 4.2.1$$

Avec :

$$\tau_p = \frac{\zeta_o b^2}{3k_B T} \left(\frac{N}{p\pi} \right)^2 \quad 4.2.2$$

N = nombre de Kuhn

b = longueur d'une monomère

ζ = coefficient de friction monomérique

k_B = constante de Boltzmann

T = température

P =ordre

Le temps de Rouse est défini comme le temps de relaxation de la chaîne entière, donc le temps le plus long lorsque $p=1$.

4.2.1.2 Modèle de reptation

Pour des chaînes plus grandes, on constate expérimentalement que, d'une part la relaxation est retardée aux basses fréquences, et d'autre part que des enchevêtrements peuvent se créer. Ces enchevêtrements forment des obstacles lors des mouvements transversaux des chaînes du réseau. De Gennes [41] a expliqué le ralentissement de la relaxation dans les polymères fondus en considérant le problème simple d'une longue chaîne de polymère dans un réseau constitué de nœuds fixes créés par les enchevêtrements. La chaîne n'étant plus isolée, les fluctuations dans les directions latérales sont limitées. La chaîne se relaxe donc par glissement monodirectionnel le long du tube de diamètre a formé par ces obstacles. Ce mouvement est appelé la reptation : au fur et à mesure que la chaîne avance, le tube disparaît à un bout pour se reformer à l'autre. Le temps nécessaire à la chaîne pour sortir complètement du tube est appelé temps de reptation (τ_{rep}) [42, 43].

Ce temps de reptation découle des équations de diffusion de Fick:

$$\psi(\vec{R}_e; t) = D \cdot \frac{\partial^2 \psi(\vec{R}_e; t)}{\partial R_e^2} \quad 4.2.3$$

où \vec{R}_e est le vecteur bout à bout de la chaîne primitive, ψ représente le flux et D le coefficient de diffusion. Il est directement lié au coefficient de friction monomérique (ζ_0) et au nombre de segments de Kuhn (N) par :

$$D = \frac{3k_B T}{N \zeta_0} \quad 4.2.4$$

Le tube a donc une largeur a égale à la masse entre enchevêtrement M_e . Le temps de reptation est donné par :

$$\tau_{rep} = \frac{L^2}{\pi^2 D} = \frac{N^3 b^4 \zeta_0}{\pi^2 a^2 3k_B T} = \tau_R \cdot \frac{N b^2}{a^2} = \tau_R \cdot \left(\frac{M}{M_e} \right) \quad 4.2.5$$

où $L = N b^2 / a$ décrit la longueur de la chaîne primitive donc M dans notre cas. Le temps de reptation vaut donc M/M_e , c'est à dire le nombre portions de chaînes créés sur une chaîne

Chapitre | I

par les enchevêtrements, fois le temps de Rouse de la portion de chaîne. En reprenant la définition du temps de Rouse présentée plus haut pour une portion de chaîne comprise entre deux enchevêtrements, on obtient que τ_{rep} varie en M^3 . Expérimentalement, on obtient plutôt une variation en $M^{3,4}$. La différence vient du fait que le modèle ne tient compte ni de la perte de contraintes aux extrémités du tube ni de la mobilité des chaînes formant le tube.

A noter que le module caoutchoutique, c'est-à-dire celui avant relaxation, est le module donné par la masse molaire entre enchevêtrements M_e :

$$G_o = \frac{4 \rho RT}{5 M_e} \quad 4.2.6$$

4.2.2 Réseaux réticulés

4.2.2.1 Relaxation de bouts de chaînes

Dans le cas de polymères réticulés, les bouts de chaînes peuvent se rétracter et libérer des enchevêtrements, ce qui constitue un nouveau mécanisme relaxationnel. On appelle ce mécanisme "reptation des bouts de chaîne ». En 1984, Pearson et Helfand [44] travaillent sur la diffusion des chaînes dans un polymère étoilé: selon de Gennes, le temps (τ_N) mis par un bout de chaîne pour sortir complètement du tube virtuel formé par les contraintes topologiques voisines, dépend exponentiellement de la longueur de la chaîne (N). Le temps de diffusion total est donc :

$$\tau_N = \tau_o N^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\alpha N} \quad 4.2.7$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{q^2}{4(q-1)} \right)$$

et q dépend du nombre de coordination du réseau.

La double reptation est un phénomène qui a lieu lorsque toutes les chaînes peuvent se relaxer par reptation : la reptation d'une chaîne est accélérée par la reptation d'une chaîne voisine. Le modèle de Pearson et Helfand ne tient pas compte de cette double reptation, il est donc plus proche des valeurs expérimentales pour les forts taux de soufre correspondant à un faible taux de bouts de chaîne. Par contre, à plus faible taux de soufre, le modèle de Mac Leish [46] est plus adapté. En effet, celui-ci [45, 46] étudie les systèmes de polymère en étoile et prend en compte la dilution de la chaîne au fur et à mesure que les bouts de chaîne ont relaxé. Il considère que le phénomène de reptation est activé par un potentiel d'énergie libre comportant à la fois un terme entropique et un terme élastique. Les mouvements associés à chaque branche de l'étoile sont les mêmes que les bouts de chaînes des polymères linéaires.

4.2.2.2 Reptation de chaînes libres

Dans le réseau réticulé, il peut exister un certain nombre de chaînes ne comportant aucun nœud de réticulation. Le nombre de ces chaînes libres varie en fonction de la longueur initiale des chaînes avant leur réticulation et du taux de réticulation. En effet, plus les chaînes sont courtes ou plus le taux de réticulation est faible, moins la probabilité de trouver un pont sur celle-ci sera forte. Ces chaînes libres seront aussi le siège du mécanisme de reptation décrit par de Gennes, cependant, n'étant pas lié au réseau par des nœuds chimique, leur reptation sera totale.

5 Conclusion

L'objectif de ce travail est de caractériser les relaxations secondaires, principales et hautes-température des matériaux entrant dans la composition des pneumatiques, afin de proposer des pistes pour optimiser leur comportement viscoélastique. Nous devons donc en premier lieu identifier les groupements responsables de chaque relaxation.

L'origine moléculaire précise des relaxations secondaires des systèmes SBR et PB n'est pas encore bien établie, de même que l'effet des relaxations secondaires sur la relaxation

Chapitre | I

principale. Essayer de mieux caractériser la jonction α/β est donc un second objectif que nous pouvons nous fixer. Enfin, à haute température, les temps relaxations de chaînes libres et de bout de chaînes entrent dans la zone de résistance au roulement, nous allons donc caractériser ces relaxations pour pouvoir, par la suite réduire les dissipations énergétique.

Bibliographie

1. Maxwell, J.C., *On the dynamical theory of gases*. Philosophical transactions of the Royal Society of London, 1867: p. 49-88.
2. Zener, C., *Elasticity and anelasticity of metals* 1948: University of Chicago press.
3. Williams, G., *Molecular motion in glass-forming systems*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **131–133, Part 1(0)**: p. 1-12.
4. Havriliak, S. and S. Negami, *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers*. Polymer, 1967. **8(0)**: p. 161-210.
5. Alvarez, F., A. Alegría, and J. Colmenero, *Interconnection between frequency-domain Havriliak-Negami and time-domain Kohlrausch-Williams-Watts relaxation functions*. Physical Review B, 1993. **47(1)**: p. 125-130.
6. Alvarez, F., A. Alegra, and J. Colmenero, *Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions*. Physical Review B, 1991. **44(14)**: p. 7306-7312.
7. Starkweather, H.W., *Simple and complex relaxations*. Macromolecules, 1981. **14(5)**: p. 1277-1281.
8. Starkweather, H.W., *Noncooperative relaxations*. Macromolecules, 1988. **21(6)**: p. 1798-1802.
9. Starkweather, H.W., *Distribution of activation enthalpies in viscoelastic relaxations*. Macromolecules, 1990. **23(1)**: p. 328-332.
10. McCrum, N.G., B.E. Read, and G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. 1967.
11. Cavallé, J.-Y., *Etude par spectrométrie mécanique de la mobilité moléculaire dans des alliages de polymères non cristallins de compatibilité différente*, 1987, ANRT.
12. Tammann, G. and W. Hesse, *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1926. **156(1)**: p. 245-257.
13. Williams, M.L., R.F. Landel, and J.D. Ferry, *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77(14)**: p. 3701-3707.
14. Roland, C.M., et al., *Evolution of the Dynamics in 1,4-Polyisoprene from a Nearly Constant Loss to a Johari-Goldstein β -Relaxation to the α -Relaxation*. Macromolecules, 2004. **37(7)**: p. 2630-2635.
15. Schatzki, T.F., *Molecular interpretation of the γ -transition in polyethylene and related compounds*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1966. **14(1)**: p. 139-140.
16. Monnerie, L., F. Lauprêtre, and J. Halar, *Investigation of Solid-State Transitions in Linear and Crosslinked Amorphous Polymers*, in *Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers I*, H.-H. Kausch, Editor 2005, Springer Berlin Heidelberg. p. 156-178.
17. Richter, D., et al., *Molecular Motions in Polyisobutylene: A Neutron Spin-Echo and Dielectric Investigation*. Macromolecules, 1998. **31(4)**: p. 1133-1143.

18. Karatasos, K., et al., *Methyl Dynamics and β -Relaxation in Polyisobutylene: Comparison between Experiment and Molecular Dynamics Simulations*. *Macromolecules*, 2002. **35**(4): p. 1451-1462.
19. Hofmann, A., et al., *Secondary and Segmental Relaxation in Polybutadienes of Varying Microstructure: Dielectric Relaxation Results*. *Macromolecules*, 1996. **29**(1): p. 129-134.
20. Doolittle, A.K., *Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space*. *Journal of Applied Physics*, 1951. **22**(12): p. 1471-1475.
21. Cohen, M.H. and D. Turnbull, *Molecular Transport in Liquids and Glasses*. *The Journal of Chemical Physics*, 1959. **31**(5): p. 1164-1169.
22. Turnbull, D. and M.H. Cohen, *On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition*. *The Journal of Chemical Physics*, 1970. **52**(6): p. 3038-3041.
23. Turnbull, D. and M.H. Cohen, *Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition*. *The Journal of Chemical Physics*, 1961. **34**(1): p. 120-125.
24. Ngai, K.L. and C.T. White, *Frequency-Dependence of Dielectric Loss in Condensed Matter*. *Physical Review B*, 1979. **20**(6): p. 2475-2486.
25. Plazek, D.J. and K.L. Ngai, *Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts*. *Macromolecules*, 1991. **24**(5): p. 1222-1224.
26. Perez, J. and L. Monnerie, *Physique et mécanique des polymères amorphes* 1992: Technique et Documentation Lavoisier.
27. Perez, J., J.Y. Cavaille, and L. David, *New experimental features and revisiting the α and β mechanical relaxation in glasses and glass-forming liquids*. *Journal of Molecular Structure*, 1999. **479**(2–3): p. 183-194.
28. Ribelles, J.L.G. and R.D. Calleja, *The β dielectric relaxation in some methacrylate polymers*. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1985. **23**(7): p. 1297-1307.
29. Sixou, B. and C. Menisseg, *Molecular Mobility in Poly(butyl methacrylate) and Poly(methyl methacrylate)*. *Molecular Simulation*, 2004. **30**(8): p. 521-528.
30. Lund, R., et al., *Dielectric relaxation of various end-functionalized polystyrenes: Plasticization effects versus specific dynamics*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010. **356**(11–17): p. 676-679.
31. Lund, R., et al., *Polymer Dynamics of Well-Defined, Chain-End-Functionalized Polystyrenes by Dielectric Spectroscopy*. *Macromolecules*, 2009. **42**(22): p. 8875-8881.
32. Zawada, J.A., et al., *Component Dynamics in Miscible Blends of 1,4-Polyisoprene and 1,2-Polybutadiene*. *Macromolecules*, 1994. **27**(23): p. 6861-6870.
33. MALINSKI, J., *THE ROLE OF FREE-VOLUME IN PROCESSES OF POLYMER PLASTICIZATION*. *Acta Polymerica*, 1983. **34**(8): p. 465-469.
34. Shtarkman, B.P. and I.N. Razinskaya, *Plasticization mechanism and structure of polymers*. *Acta Polymerica*, 1983. **34**(8): p. 514-520.
35. Litvinova, T.V. and A.A. Dontsov, *Plasticization of elastomers*. *Acta Polymerica*, 1983. **34**(8): p. 455-460.
36. Dlubek, G., F. Redmann, and R. Krause-Rehberg, *Humidity-induced plasticization and antiplasticization of polyamide 6: A positron lifetime study of the local free volume*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. **84**(2): p. 244-255.

37. Dubault, A., et al., *Effects of molecular interactions on the viscoelastic and plastic behaviour of plasticized poly(vinyl chloride)*. Polymer International, 2003. **52**(7): p. 1108-1118.
38. Anderson, S.L., et al., *A Model for Antiplasticization in Polystyrene*. Macromolecules, 1995. **28**(8): p. 2944-2954.
39. Jackson, W.J. and J.R. Caldwell, *Antiplasticization. II. Characteristics of antiplasticizers*. Journal of Applied Polymer Science, 1967. **11**(2): p. 211-226.
40. Jackson, W.J. and J.R. Caldwell, *Antiplasticization. III. Characteristics and properties of antiplasticizable polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1967. **11**(2): p. 227-244.
41. De Gennes, P.G., *Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model*. Macromolecules, 1976. **9**(4): p. 587-593.
42. Doi, M. and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* 1988: Clarendon Press.
43. de Gennes, P.G., *Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*. The Journal of Chemical Physics, 1971. **55**(2): p. 572-579.
44. Pearson, D.S. and E. Helfand, *Viscoelastic properties of star-shaped polymers*. Macromolecules, 1984. **17**(4): p. 888-895.
45. Milner, S.T. and T.C.B. McLeish, *Reptation and Contour-Length Fluctuations in Melts of Linear Polymers*. Physical Review Letters, 1998. **81**(3): p. 725-728.
46. Milner, S.T. and T.C.B. McLeish, *Parameter-Free Theory for Stress Relaxation in Star Polymer Melts*. Macromolecules, 1997. **30**(7): p. 2159-2166.

CHAPITRE II :

Matériaux et techniques

“Nous présentons ici les matériaux étudiés, leur caractéristiques chimiques et leurs processus de mise en œuvre. Nous parlerons aussi des différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons, et les méthodes de dépouillements des résultats.”

Sommaire

1	Matériaux étudiés PB et SBR	62
1.1	Matrices Polymères	62
1.2	Plastifiants	63
1.3	Taux de réticulation	64
2	Techniques d'analyses des relaxations	65
2.1	Spectroscopie diélectrique	65
2.1.1	Principe.....	65
2.1.2	Technique de mesure.....	68
2.2	Spectroscopie mécanique	70
2.2.1	Principe.....	70
2.2.2	Technique de mesure.....	70
2.3	Conclusion	73
3	Traitement des données	73
3.1	Complaisance ou module ?	73
3.2	Temps de relaxation	74
4	Conclusion.....	79

1 Matériaux étudiés PB et SBR

1.1 Matrices Polymères

Le butadiène polymérise selon deux motifs différents : l'isomère 1,4 ou l'isomère 1,2 dit vinyle. L'isomère 1,4 existe en configuration cis ou trans. Dans cette étude, ce sont donc ces trois types de co-monomères que nous allons étudier (Figure 1-1). Le SBR est un copolymère statistique de polystyrène et de polybutadiène. Comme précédemment, on peut faire varier les taux de butadiène 1,4 et 1,2 mais aussi le taux de styrène:

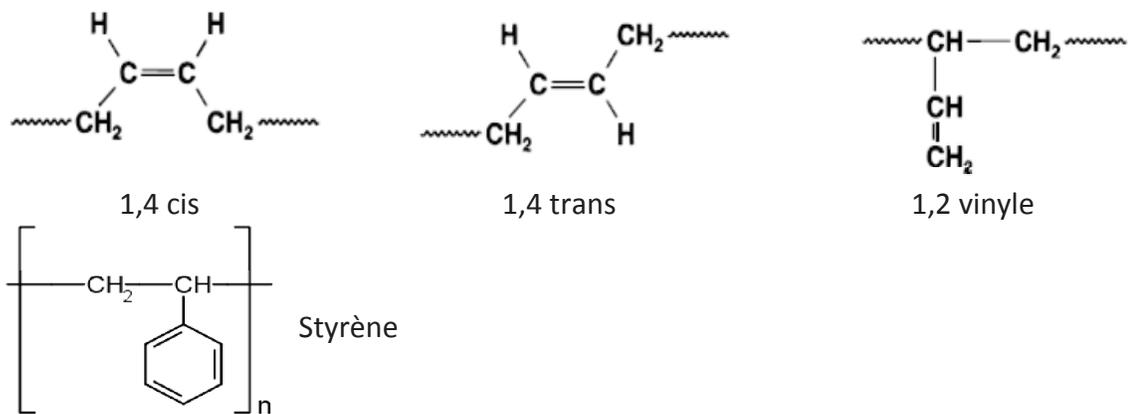


Figure 1-1: Co-monomères dont on a fait varier le taux dans nos élastomères.

Trois PB et trois SBR différents sont étudiés (Tableau 1-1) :

Tableau 1-1: compositions des différents élastomères étudiés.

Matériaux	Vinyle (%)	Cis (%)	Trans (%)	Styrène (%)
PB 6/58	6	58	36	0
PB 52/22	52	22	26	0
PB 80/10	80	10	10	0
SBR 48/16/20	48	16	16	20
SBR 19/22,5/20	19	22,5	28,5	20
SBR 20/27/13	20	27	39	13

Ces polymères sont réticulés au soufre (S). Le système de vulcanisation contient aussi des accélérateurs comme la DPG (diphénylguanidine) et le CBS (n-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide) et des activateurs (ZnO). L'oxyde de zinc étant faiblement soluble dans les élastomères, il est indispensable de l'utiliser avec des acides gras comme l'acide stéarique ou la cire ozone. Le 6PPD est un antioxydant (N-(1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-P-phénylenediamin).

La recette de vulcanisation est donnée dans le tableau Tableau 1-2 ci-après :

Tableau 1-2: Recette de vulcanisation de nos élastomères.

Composant	Quantité (pcr)
Polymère	100
6PPD	2
DPG	1,5
Cire ozone	1,5
Acide stéarique	2
ZnO	1,5
Souffre	2,5
CBS	3,8

Après mélange, les échantillons sont cuits sous forme de plaque de 0,5 ou 2mm d'épaisseur, à 150°C pendant τ_{100} (~90 min). τ_{100} représente le temps qu'il faut pour obtenir le couple maximal lors des mesures en rhéométrie plan/plan à 150°C.

1.2 Plastifiants

Trois plastifiants différents ont été ajoutés à nos élastomères : l'huile TOF (tris(2-éthylexhyl)phosphate) (polaire de $T_g = -90^\circ\text{C}$), l'huile Ricon (résine apolaire de butadiène $T_g = -90^\circ\text{C}$), une huile paraffinique TDAE ($\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4$, $T_g = -50^\circ\text{C}$) et une résine polymonène THER ($T_g = 72^\circ\text{C}$).

Le tableau suivant (Tableau 1-3) donne les matériaux dilués à 25 phr par les différentes huiles et résines.

Tableau 1-3: Récapitulatif des dilutions.

SBR	SBR 48/16/20	SBR 19/22,5/20	SBR 20/27/13	PB 80/10	PB 52/22	PB 6/58
Ther			X			
TDAE		X				
TOF	X	X	X	X	X	X
RICON	X	X	X			X

Nous avons aussi étudié l'effet du pourcentage d'huile avec le SBR48/16/20 et cinq taux d'huile différents : 0 ; 10 ; 25 ; 40 et 80 phr.

1.3 Taux de réticulation

Pour pouvoir étudier l'effet de la longueur des bouts de chaînes sur les relaxations hautes température, le SBR 20/27/13 a été réticulé avec différents taux de soufre (Tableau 1-4):

Tableau 1-4: Composition du système de vulcanisation.

Composants (phr)	SBR-1a	SBR-1b	SBR-1c	SBR-1d
SBR	60,73	60,39	60,06	58,43
6PPD	0,61	0,60	0,60	0,58
DPG	1,82	1,81	1,80	1,75
C32ST	1,82	1,81	1,80	1,75
Acide stéarique	1,21	1,21	1,20	1,17
ZnO	1,82	1,81	1,80	1,75
S	0,30	0,60	0,90	2,34
CBS	0,30	0,60	0,90	2,34

Un matériau supplémentaire a été fourni par la société Michelin pour étudier l'influence des chaînes libres sur la relaxation haute température. Ce matériau est constitué de la matrice SBR 20/27/13, le système de vulcanisation est le même que SBR-1d.

2 Techniques d'analyses des relaxations

Deux techniques différentes ont été utilisées pour caractériser les propriétés viscoélastiques de nos matériaux : la spectroscopie diélectrique et la spectroscopie mécanique (ou encore DMA).

2.1 Spectroscopie diélectrique

2.1.1 Principe

Si on applique un champ électrique d'induction \vec{E} , à un matériau, il se crée un déplacement électrique ou induction \vec{D} :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (2.1.1)$$

Avec ε_0 permittivité diélectrique du vide et ε la permittivité relative (ou constante diélectrique du matériau). Cette induction provient du vide d'une part ($\varepsilon_0 \vec{E}$) et du matériau d'une autre part. La contribution du matériau est appelée polarisation \vec{P} et est reliée au champ électrique de la façon suivante:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \vec{E} \quad (2.1.2)$$

Dans le cas des matériaux diélectriques, la polarisation provient de quatre contributions différentes : électronique, ionique, dipolaire et interfaciale.

- Electronique: Il y a déformation du nuage électronique par le champ appliqué. Elle est peu intense, car la force noyau/électron est très supérieure au champ appliqué, et est visible surtout à haute fréquence (10^{15} - 10^{17} Hz).
- Ionique: Il y a distorsion de l'arrangement atomique par le nuage électronique car les électrons des liaisons covalentes se déplacent vers les atomes les plus électronégatifs modifiant ainsi la forme et la longueur de celles-ci.
- Dipolaire : Si la molécule a un moment dipolaire, il y a orientation préférentielle selon le champ électrique basse fréquence.

- Interfaciale : Lorsque le matériau est hétérogène, il est constitué de phase de permittivités différentes. Une accumulation de charge se produit alors aux interfaces, sous l'action du champ.

La polarisation macroscopique du matériau provient de la somme des différentes polarisations décrites ci-dessus. Tous ces phénomènes ont des temps d'établissement spécifiques (Figure 2-1).

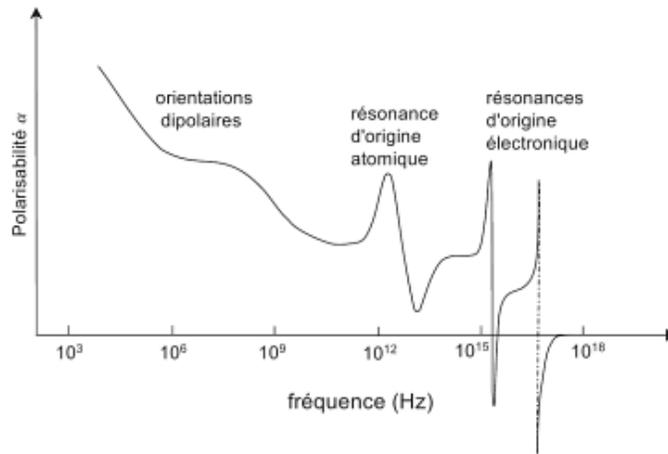


Figure 2-1: Evolution de la polarisabilité d'un diélectrique en fonction de la fréquence

Nous ne considérerons dans notre étude que la polarisation d'orientation dipolaire, la contribution des autres phénomènes étant considérée dans la gamme de fréquence et température comme négligeable (sauf la conduction ionique...). Lorsqu'on soumet le matériau à un champ électrique dynamique, les molécules s'orientent plus ou moins facilement dans le sens du champ avant que celui-ci change, en fonction de la nature des dipôles et de leur environnement. Si au contraire, le champ est statique ($\vec{E} = \text{cste}$), le temps d'orientation des dipôles dépend en plus de la température. Si on travaille à la fois en dynamique et en statique (variation de la fréquence et de la température), il est possible d'avoir des informations sur la dynamique des chaînes et la nature des entités polaires impliquées.

Il faut laisser un temps suffisamment long aux dipôles pour qu'ils puissent s'orienter mais assez court pour éviter l'orientation des charges libres. La polarisation d'orientation n'est donc pas instantanée à la différence des polarisations électroniques P_e et ionique P_i :

$$P_d(t) = P(t) - (P_e - P_i) \text{ avec } P_e + P_i = \varepsilon_o(\varepsilon_\infty - 1)E \quad (2.1.3)$$

ε_∞ = permittivité du matériau aux temps courts

On peut donc déduire des relations 2.1.2 et 2.1.3 :

$$P_d(t) = \varepsilon_o[\varepsilon(t) - \varepsilon_\infty] E = \varepsilon_o \cdot \varepsilon_d(t) \cdot E \quad (2.1.4)$$

Où $\varepsilon_d(t) = \varepsilon(t) - \varepsilon_\infty$ représente la constante diélectrique dipolaire.

A l'équilibre (aux temps longs) :

$$P_d(t) = \varepsilon_o[\varepsilon_s - \varepsilon_\infty] E = \varepsilon_o \cdot \Delta\varepsilon \cdot E \quad (2.1.5)$$

Où $\Delta\varepsilon$ est l'amplitude de la relaxation, et reflète l'importance de la polarisation d'orientation

Le passage d'un état non polarisé à un état polarisé, en équilibre avec le champ ne se fait pas de façon instantanée, mais avec un certain retard dû à l'inertie des dipôles. Chaque dipôle obéit à une équation différentielle du premier ordre :

$$\tau \frac{dP_d(t)}{dt} + P_d(t) = \varepsilon_o[\varepsilon_s - \varepsilon_\infty] E(t) \quad (2.1.6)$$

Avec τ temps de relaxation.

Le champ électrique appliqué est alternatif de pulsation ω et d'amplitude E_o :

$$E^* = E_o \cdot \exp(i\omega t) \quad (2.1.7)$$

La polarisation d'orientation dipolaire sera de la forme :

$$P_d^* = P_o \exp(i\omega t - \delta) = P'_d - iP''_d \quad (2.1.8)$$

P_o est l'amplitude complexe, δ le déphasage, P'_d représente la polarisation d'orientation dipolaire conservatrice et P''_d la polarisation d'orientation dipolaire dissipative.

Si on reprend l'équation 2.1.6 :

$$\tau \frac{dP_d^*(\omega)}{dt} + P_d^*(\omega) = \varepsilon_o[\varepsilon_s - \varepsilon_\infty] E^*(\omega) \quad (2.1.9)$$

On obtient comme solution :

$$P_d^*(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \varepsilon_0 \cdot E^*(\omega) \quad (2.1.10)$$

Il est alors possible de déterminer la constante diélectrique d'orientation dipolaire complexe :

$$\varepsilon_d^*(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.1.11)$$

On peut en déduire la constante diélectrique complexe :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.1.11)$$

avec

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.1.12)$$

et

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.1.13)$$

avec $\Delta\varepsilon = \varepsilon_\infty - \varepsilon_0$

2.1.2 Technique de mesure

Notre échantillon est placé entre deux électrodes conductrices (Figure 2-2). Aux bornes de ces électrodes, on applique une tension sinusoïdale :

$$U^* = U_0 \exp(i\omega t) \quad (2.1.12)$$

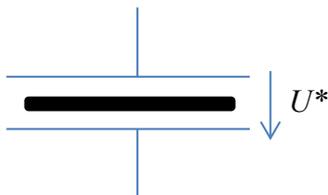


Figure 2-2: schéma du principe de la spectroscopie diélectrique.

On déduit ensuite l'impédance complexe de notre circuit du rapport :

$$Z^* = U/I \quad (2.1.13)$$

Où I est le courant mesuré. Le système est apparenté à un condensateur de capacité complexe telle que :

$$C^* = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot Z^*} = C_0 \cdot \varepsilon_r^* = C_0 [\varepsilon_r' - i\varepsilon_r''] \quad (2.1.14)$$

avec :

$C_0 = \varepsilon_0 S/d$ (S = surface des plaques, d = distance entre les deux plaques, ε_0 = permittivité diélectrique du vide), et ε_r^* la permittivité complexe.

On définit le module de pertes comme suit:

$$\tan \varphi = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (2.1.15)$$

Le matériau diélectrique étudié peut être vu comme un circuit RC en parallèle ; on peut donc définir son impédance :

$$Z^* = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} \quad (2.1.16)$$

A partir des équations 2.1.14 et 2.1.16 on peut définir la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique :

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \text{ et } \varepsilon'' = \frac{1}{R\omega C_0} \quad (2.1.17)$$

La résistance peut elle-même se décomposer en deux parties : $R^{-1} = R_0^{-1} + R_1^{-1}$ ce qui nous donne deux contributions pour la permittivité diélectrique imaginaire :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{R_0\omega C_0} + \frac{1}{R_1\omega C_0} = \varepsilon''_0(\omega) + \varepsilon''_1(\omega) \quad (2.1.18)$$

Le terme $\varepsilon''_o(\omega)$ est dû aux phénomènes de conduction dans le matériau, il s'écrit sous la forme d'une constante σ_0 (conductivité) divisée par la fréquence.

L'appareil Novocontrol utilisé permet de travailler sur une gamme de fréquence de 0,1 à 10^6 Hz et de température de 160 à 500K.

2.2 Spectroscopie mécanique

2.2.1 Principe

Le matériau est ici non pas sollicité à un champ électrique sinusoïdal, mais une déformation sinusoïdale. La plage de fréquence d'étude que permet ce type d'appareil est plus faible que le diélectrique (typiquement entre 0,001 à 1000Hz), mais la précision des mesures aux basses fréquences est meilleure. Le couplage entre sollicitation mécanique et groupements moléculaires est différent. Ainsi des groupements non polaires peuvent apporter une contribution à la réponse mesurée.

On impose une sollicitation sinusoïdale (contrainte) et on mesure une raideur ($F=k.x$). Selon le type de sollicitation choisi, cette raideur k^* est reliée au module de traction E^* ou au module de cisaillement complexe G^* , ces deux grandeurs étant reliée, dans le cas de matériaux incompressibles par:

$$E^* = 2G^* \cdot (1 + \nu^*) \quad (2.2.1)$$

ν^* est appelé coefficient de Poisson ; de part et d'autre de la transition vitreuse ν^* est réel ; il vaut à peu près 0,5 pour un élastomère.

2.2.2 Technique de mesure

Nous utilisons un spectromètre mécanique de torsion développé au sein du laboratoire MATEIS. Il fonctionne en régime harmonique forcé sur des gammes de fréquences allant de 10^{-3} à 1Hz pour des températures comprises entre 80 et 500K. Appareillage

Un aimant est placé entre deux bobines, parcourues par un courant sinusoïdal, ce qui crée un couple de torsion. Ce couple est transmis à l'échantillon par l'intermédiaire d'une tige métallique creuse. La partie supérieure de l'échantillon est mobile car attachée à la tige alors que le mors inférieur est fixe. On mesure la déformation à l'aide de LASER. Un four et une enceinte servant à faire le vide viennent se placer autour de l'échantillon. Le tout est immergé dans l'azote liquide lorsqu'on travaille à basse température Figure 2-3.

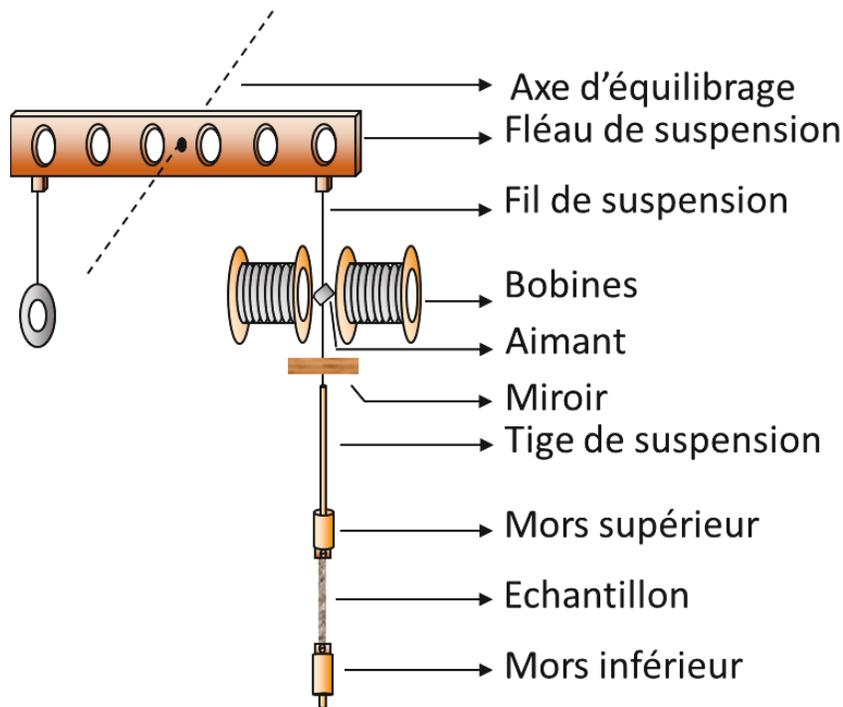


Figure 2-3: Schéma de principe d'un pendule de torsion.

Les échantillons sont parallélépipédiques dont la taille varie de quelques millimètres :

	Longueur (mm) L	Largeur (mm) l	Epaisseur (mm) e
échantillon	6 - 7,5	3 - 3,5	0,25 - 0,55

Le module de cisaillement G^* est calculé de la façon suivante :

$$G^* = \frac{1}{f} \cdot \frac{\Gamma^*}{\Theta^*} \quad (2.2.2)$$

Γ^* et Θ^* sont respectivement le couple de torsion et la déformation angulaire, f est le facteur de forme qui dépend de la forme de l'échantillon. Dans notre cas :

$$f = \frac{\beta \cdot e^3 \cdot l}{L} \quad (2.2.3)$$

β est fonction de e/l , e , l et L sont respectivement l'épaisseur, la largeur et la longueur de l'échantillon. Le module varie donc avec l'épaisseur au cube, l'incertitude dG/G faite sur la mesure du module est donc la suivante :

$$\frac{dG}{G} = 3 \frac{de}{e} + \frac{dl}{l} + \frac{dL}{L} \quad (2.2.4)$$

L'incertitude sur l'épaisseur multiplie donc par trois l'incertitude sur le module. Afin de compenser cette erreur, nous admettons que le module vaut 1GPa à 100K pour tous nos matériaux. Nous réajustons de même le module de perte G'' en fonction du coefficient multiplicateur pour G . Tracer les courbes en tangente (angle de perte) permet de s'affranchir de ces erreurs expérimentales.

Afin de s'assurer de l'équilibre thermique, les échantillons sont maintenus à 90K pendant 30 minutes avant toute montée en température (isochrones ou balayage fréquence température F/T). Les courbes isochrones sont obtenues par des mesures à une seule fréquence lors d'une montée en température de 90 à 350K avec une vitesse de montée de $0,5K \cdot \text{min}^{-1}$. Les mesures isothermes, pour ne pas trop augmenter les temps de l'expérience, sont faites sur une plage de fréquence supérieure à $2 \cdot 10^{-3} \text{Hz}$. En outre, les intervalles entre les paliers de température au cours duquel sont fait les balayages en fréquence sont maximisés : tous les 3K, nous effectuons donc des mesures aux fréquences suivantes : $2 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $8 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{-2}$; $8 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-1}$; $4 \cdot 10^{-1}$, $8 \cdot 10^{-1}$ et 1Hz.

Nous utilisons également un spectromètre mécanique travaillant en traction compression. Cet appareil est situé au centre de recherche Michelin. Une éprouvette cylindrique de 2cm de long est placée entre deux mors : le mors inférieur est fixe alors que le mors supérieur est relié à la cellule de force. Pour éviter des problèmes de glissements, les échantillons sont collés sur des mors à vis. Le déplacement doit être relativement faible pour rester dans le domaine linéaire, nous travaillons donc avec un déplacement crête/crête de $20\mu\text{m}$ ($+ 10\mu\text{m}/-10\mu\text{m}$). Une chambre régulée en température permet de réaliser des essais entre 170 et 400K. Les fréquences accessibles sont comprises entre 0,1 et 1000Hz.

2.3 Conclusion

Les mesures diélectriques peuvent être réalisées sur des plus hautes fréquences que les mesures mécaniques. Cependant, il existe une plage de fréquence (entre 0,1 et 1000 Hz) où les données se recouvrent. Les relaxations diélectriques dans les matériaux sont issues des réarrangements moléculaires dont dépendent les variations de polarisation. Les mesures diélectriques et mécaniques nous renseignent donc sur les mêmes mouvements moléculaires, bien que les couplages soient différents. Il est donc intéressant de coupler les deux techniques de caractérisation.

3 Traitement des données

Nous souhaitons, à partir des différentes mesures réalisées, pouvoir tracer l'évolution des temps de relaxation avec la température. Pour ce faire, nous devons extraire ces temps de relaxation des résultats expérimentaux. La technique de dépouillement présentée ci-après sera la même pour tous les matériaux.

3.1 Complaisance ou module ?

Une expérience de relaxation fournit les variations d'une variable intensive (contrainte mécanique ou champ électrique) en fonction d'une variable extensive (déformation ou polarisation respectivement). Les expériences de retardation donnent l'inverse. On peut donc définir deux ratios de ces grandeurs, respectivement la complaisance et le module. La

spectroscopie diélectrique mesure des permittivités diélectriques (ε), donc des complaisances alors que la spectroscopie mécanique donne accès à des modules de cisaillement (G) ou de compression (E). Pour pouvoir comparer correctement nos données, il est donc nécessaire de convertir les complaisances diélectriques en module par les relations suivantes :

$$G^* = \frac{1}{J^*} \Rightarrow G' + iG'' = \frac{J' - iJ''}{J'^2 + J''^2} \quad (3.1.1)$$

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} \Rightarrow M' + iM'' = \frac{\varepsilon' - i\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (3.1.2)$$

Le choix de travailler en module n'est pas anodin car une étude montre¹ que les maxima des modules sont mieux définis en spectroscopie mécanique. Pour les relaxations secondaires, G^* et ε^* sont comparables.

3.2 Temps de relaxation

Deux méthodes différentes sont utilisées afin de définir pour chaque température un temps de relaxation τ . Lorsqu'on effectue une mesure isotherme en spectroscopie, ce temps est déduit de la fréquence à laquelle on observe le maximum du pic de G'' (ou E'') (Figure 3-1). On obtient en effet une relation entre le temps de relaxation et la fréquence par résolution de l'équation suivante:

$$\frac{d(G''(\omega))}{d\omega} = 0$$

qui donne:

$$\omega\tau=1$$

On détermine par analogie les temps de relaxation moyens par la position des maxima de G'' des courbes isothermes. Plus généralement, même si les temps trouvés diffèrent d'autant plus qu'on s'écarte de l'équivalence temps-température, on utilise la même méthode pour les courbes isochrones². On reporte les points dans un diagramme d'Arrhenius.

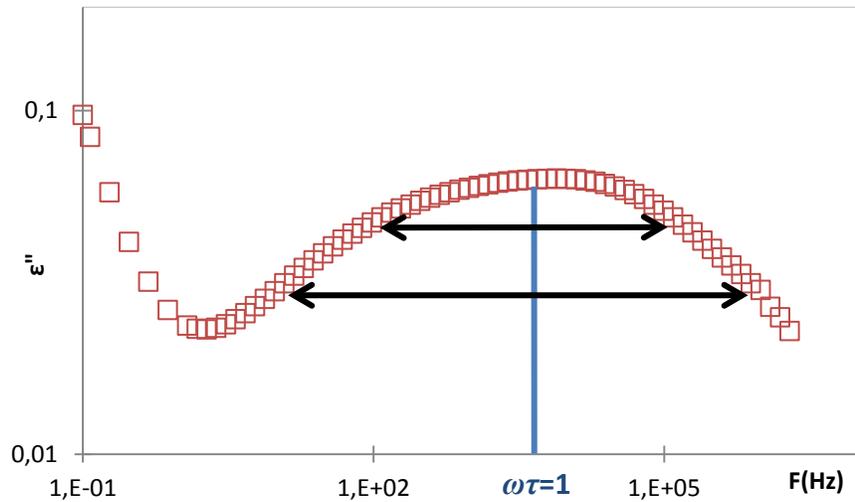


Figure 3-1: Schéma explicatif pour obtenir les temps moyens de relaxation à partir d'isothermes.

Le problème est qu'il est très souvent difficile de faire des mesures sur une gamme de fréquence suffisamment grande pour pouvoir accéder au maximum du pic de dissipation. Une autre méthode consiste donc à faire l'hypothèse de la simplicité thermo-rhéologique du polymère et tracer les courbes maîtresses. Dans ce cas, augmenter la température revient à multiplier l'échelle des temps d'un certain facteur. Le principe d'équivalence temps-température ("time-temperature superposition principle" ou TTSP), n'est applicable que si la température n'agit que sur la mobilité moléculaire (mécanismes thermiquement activés), mais pas sur le niveau des modules, complaisances, permittivités, etc. non-relaxés et relaxés. On peut donc, à partir d'un faisceau de courbes isothermes, tracer une courbe maîtresse à une température de référence, en faisant glisser les courbes le long de l'axe des temps lorsque celui est en échelle logarithmique, le glissement correspondant à un facteur $a(T)$ appliqué à l'échelle des fréquences (T étant la température de la courbe isotherme que l'on fait glisser). On obtient ainsi la réponse dynamique du matériau sur un très large domaine fréquentiel (Figure 3-2). Les temps de relaxations en fonction de la température sont directement déduits de la relation :

$$\log(\tau(T)) = \log\left(\frac{a(T) \times \tau_{max}}{2\pi}\right) \quad (3.1.3)$$

Où τ_{max} est le temps déduit du maximum du pic de dissipation (G'') de la courbe maîtresse. Il est donc celui à la température dite de référence, pour laquelle $a(T_{ref})=1$. Généralement on prend $T_{ref} = T_g$ pour les courbes maîtresses s'intéressant à la relaxation α et $T_{ref} = T_{\theta_{max}}$ pour les relaxations secondaires. La plupart du temps, le principe TTSP s'applique d'autant mieux que l'intensité des relaxations est plus grande, c'est-à-dire dans le cas des relaxations principales α en DMA.

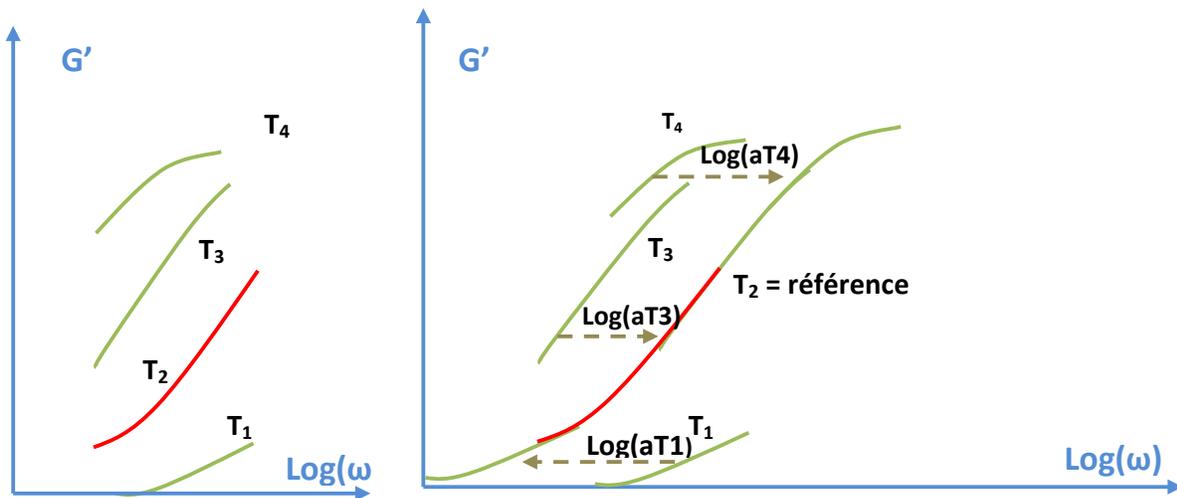


Figure 3-2: Schéma expliquant la construction des courbes maîtresses,

Lorsqu'on compare les différentes courbes isothermes des relaxations secondaires mesurées en diélectrique, on observe un décalage vertical des données ; il est donc impossible d'ajuster parfaitement les courbes les unes par rapport aux autres et donc de tracer une courbe maîtresse unique Figure 3-3: Courbes maîtresse . La seule technique de dépouillement retenue pour les relaxations secondaires diélectriques est donc celle de la détermination des maxima des courbes isothermes. (Pour la spectroscopie mécanique, aucun décalage significatif n'est à noter)

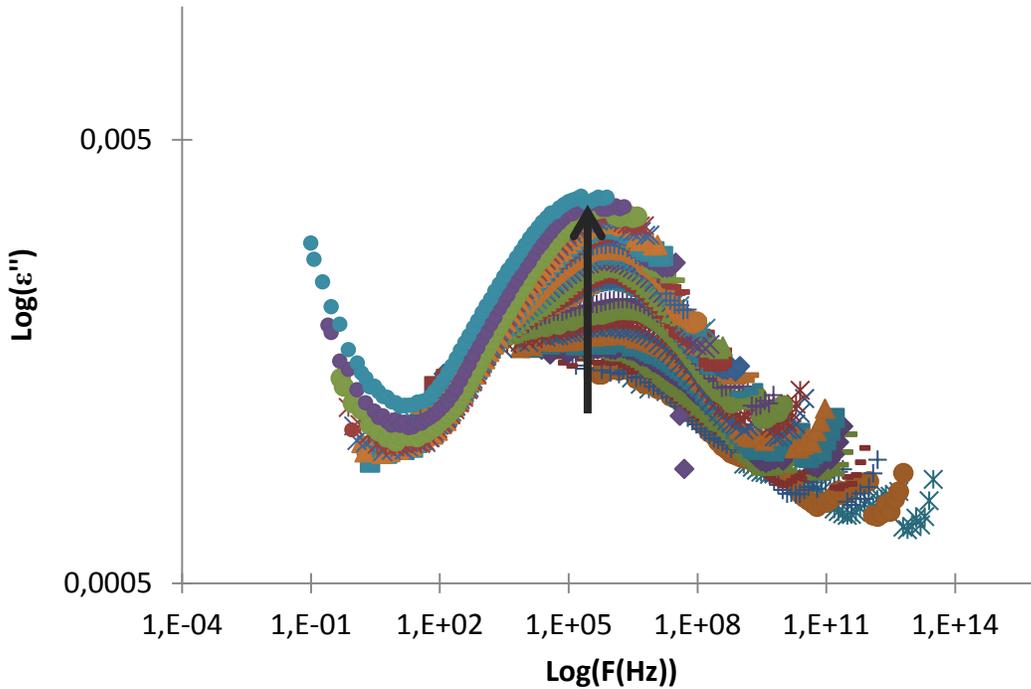


Figure 3-3: Courbes maitresse de la relaxation β du SBR20/27/13,

Pour les relaxations α , la largeur du pic en spectroscopie diélectrique ne permet pas de tracer correctement les courbes maitresses, à la différence de la mécanique. Nous utiliserons, comme pour les relaxations secondaires, les courbes maitresses en mécanique et le maximum d'isothermes en diélectrique.

A très haute fréquence en spectroscopie diélectrique, il est possible que le pic de conductivité perturbe la relaxation α , et donc les temps de relaxation haute température associés. Après ajustement des isothermes par l'équation suivante, nous retirons ensuite la partie conductivité (g) des courbes de module Figure 3-4 :

$$M^* = \frac{\Delta M}{(1 + i\omega\tau)} + \frac{\sigma(T)}{\omega} \quad (3.1.4)$$

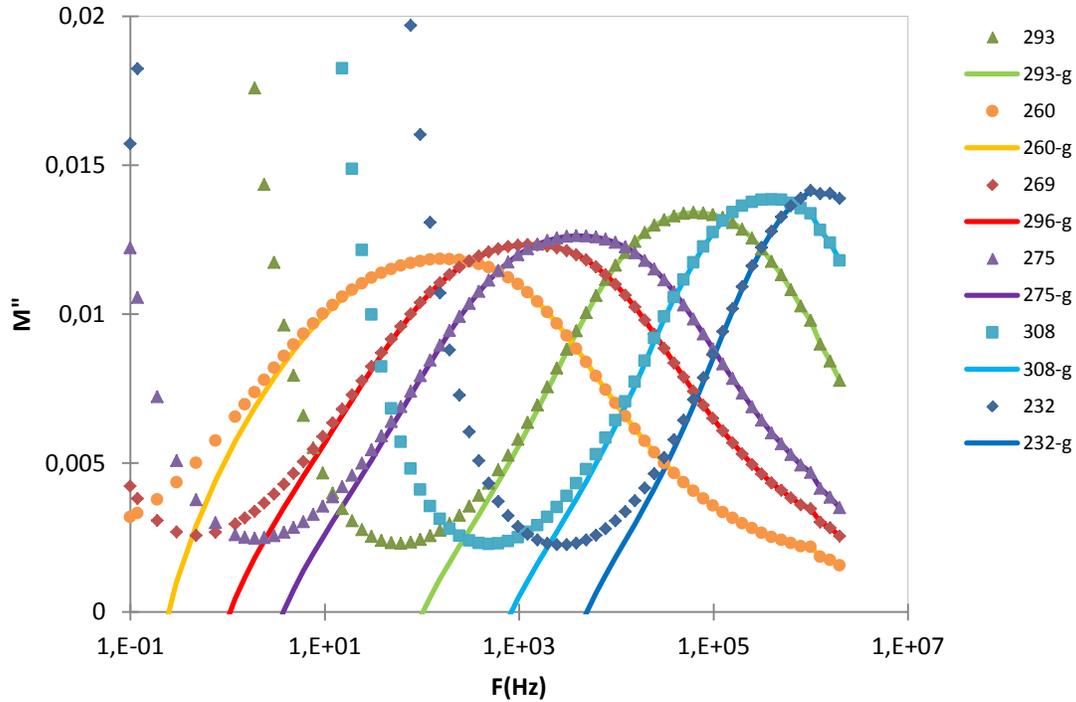


Figure 3-4: Courbes isothermes en M'' avec (symboles) et sans (trait plein) la contribution de conductivité,

On remarque que la conductivité a très peu d'influence sur la forme et l'amplitude de la relaxation α . Il n'est donc pas nécessaire de la supprimer pour pouvoir traiter correctement nos données.

Nous avons cependant tracé l'évolution des facteurs de conductivité avec la température Figure 3-5. Ceux-ci suivent une loi Arrhenienne avec des énergies d'activation comprises entre 87 et 115 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces valeurs sont de même ordre de valeur que celle mesurée pour le polyéthylène ($126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ou le poly (chlorure de vinyle) ($335 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)³:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3.1.5)$$

ρ_∞ représentant la résistivité à température infinie et Ea l'énergie d'activation.

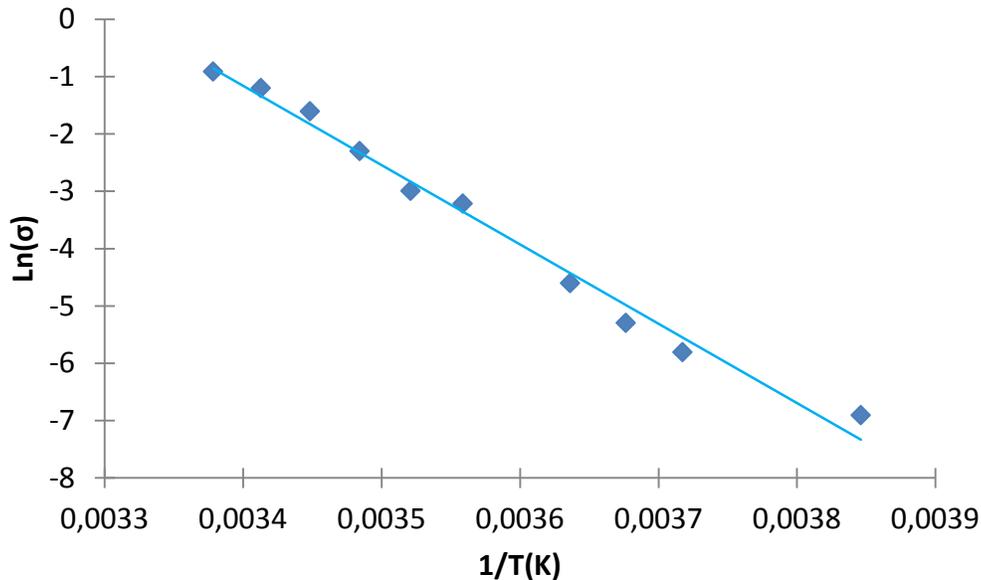


Figure 3-5: Evolution de la constante de conductivité avec l'inverse de la température,

4 Conclusion

Les relaxations α seront dépouillées en module (M^* et G^*) car les maxima mécaniques sont mieux définis. Aussi, nous utiliserons la technique des courbes maitresses pour obtenir nos facteurs de décalages mécaniques et en déduire l'évolution des temps de la relaxation principale avec la température. Pour les temps de relaxation diélectriques, nous préférons déterminer les maxima des isothermes et ainsi en déduire pour chaque température un temps. Etant donné la faible intensité des pics de relaxation β , nous pourrons comparer le module G^* et la permittivité diélectrique ε^* . La déconvolution des pics α et de conductivité de la spectroscopie diélectrique n'apporte pas d'information supplémentaire sur l'évolution des temps de relaxation à haute température. Par contre, suivre l'évolution de la conductivité avec la température permet de connaître l'énergie d'activation de ce phénomène.

Bibliographie

1. B. Sixou and C. Meniszez, *Molecular Simulation* **30** (8), 521-528 (2004).
2. J. Y. Cavaille, J. Perez and G. P. Johari, *Physical Review B* **39** (4), 2411-2422 (1989).
3. D. Jean-Claude, *Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'électronique et dispositifs associés* (1998).

CHAPITRE III : Origines des relaxations β dans les PB et les SBR

“Ce chapitre sera consacré à l’étude des relaxations secondaires dans les PB et SBR. Nous verrons, à partir de mesures en spectroscopie diélectrique et mécanique, l’effet de la microstructure chimique sur la mobilité basse température.”

Sommaire

1	Introduction	84
2	Matériaux et techniques	85
3	Résultats	86
3.1	Mesures isochrones	86
3.2	Mesures isothermes.....	90
3.2.1	Mesures mécaniques	90
3.2.2	Mesures Diélectriques	94
3.2.3	Comparaison mécanique/ diélectrique	97
3.3	Conclusion sur les résultats.....	99
4	Analyse quantitative	100
5	Conclusion	108

1 Introduction

Les études du comportement dynamique des matériaux polymères à basse température ($T < T_g$) montrent la présence de relaxations dites secondaires, de plus faible coopérativité que la relaxation principale. L'origine de ces relaxations peut être attribuée à des groupements spécifiques. Dans le cas des élastomères présents dans cette étude, quatre groupements spécifiques sont présents : le 1,2PB (vinyle), le *cis*-1,4 PB et le *trans*-1,4 PB, et enfin le styrène (dans le cas des SBR). Chaque homopolymère de 1,2 et 1,4 PB¹ a été étudié en spectroscopie diélectrique par Quan et al. La relaxation β du 1,4 PB a la même énergie d'activation et se situe à la même température de transition vitreuse que la relaxation γ du polyéthylène. Cette relaxation est donc, comme dans le cas du PE, attribuée à des rotations locales de la chaîne principale. La relaxation β du 1,2 PB a une énergie d'activation similaire à celle de la relaxation β des méthacrylates ou acrylates. Ces relaxations sont donc attribuées à des rotations des groupes pendants comme le vinyle. La relaxation β du PB 1,2 est moins intense et plus étalée sur le spectre en température que celle du PB 1,4. En 1996, Hofmann et son équipe² ont travaillé en spectroscopie diélectrique sur des systèmes de PB de microstructures différentes. Deux hypothèses ont été émises à partir des résultats expérimentaux: dans un PB qui contient 7% de vinyle, les groupements *cis* sont à l'origine des mouvements β alors que dans un PB qui contient une très forte proportion de groupement vinyles (95%) ce sont ces derniers qui en sont à l'origine ; ces deux groupements agissent de la même façon dans les autres matériaux de l'étude, sans changer ni le temps, ni l'amplitude de la relaxation secondaire.

Pour le SBR, les études en diélectrique de Cerveny³ publiées en 2002 ont montré que le taux de styrène n'avait pas d'influence sur les temps de relaxation β , donc que les relaxations β étaient dues aux groupements du butadiène. Il faut pourtant noter que deux ans auparavant, le même auteur avait au contraire attribué la relaxation mécanique β à la rotation des groupements phényles du styrène⁴. Par ailleurs, aucun lien n'a été proposé entre la spectroscopie diélectrique et mécanique.

Nous allons donc compléter le travail de Hoffman sur les PB en comparant ses résultats de spectroscopie diélectrique et nos résultats obtenus par DMA. Nous ferons aussi le lien entre l'influence des groupements *cis*, *trans* et *vinyle* dans les PB et celle de ces mêmes groupements dans les SBR, ce qui permettra d'éclaircir les conclusions de Cervený.

2 Matériaux et techniques

Nous travaillons avec 6 polymères différents par leur microstructure: trois polybutadiènes et trois polystyrène-co-butadiènes. Les pourcentages respectifs de vinyle, *cis* et *trans* sont donnés dans le tableau ci-après (Tableau 2-1 et Tableau 2-2), ainsi que la Tg des polymères. Dans le PB, on étudiera l'effet du vinyle sur la relaxation β . Pour les SBR, on regarde aussi l'effet du styrène : Le SBR 20/27/13 et le SBR 19/22,5/20 sont surtout différents par leur taux de styrène, le SBR 48/16/20 et le SBR 19/22,5/20 sont plutôt différents par leur taux de vinyle, et donc par leur taux de butadiène 1,4. Les SBR sont donc comparables deux à deux. La synthèse et la mise en forme des matériaux sont expliquées dans le chapitre II.

Tableau 2-1: Microstructure et T_{gDSC} (K) des PB de l'étude.

NOM (PB vinyle/cis)	PB 6/58	PB 52/22	PB 80/10
Cis (%)	58	22	10
Trans (%)	36	26	10
Vinyle (%)	6	52	80
T_{gDSC} (K)*	173	217	251

Tableau 2-2: Microstructure et T_{gDSC} (K) des SBR de l'étude.

NOM (SBR vinyle/cis/styrène)	SBR 48/16/20	SBR 19/22,5/20	SBR 20/27/13
Cis (%)	16	22,5	27
Trans (%)	16	38,5	40
Vinyle (%)	48	19	20
Styrène (%)	20	20	13
T_{gDSC} (K)*	208	225	248

*DSC : mesurée par montée en température à la vitesse de $10K.min^{-1}$

Les relaxations secondaires sont caractérisées en spectroscopie mécanique sur le pendule de torsion de deux façons différentes: lors d'une rampe de température sous sollicitation à fréquence constante (mesures isochrones, à 0,1 Hz) et lors de paliers de température et avec un balayage en fréquence (courbes isothermes). Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre II. Les mesures de DMA se font sur le pendule de torsion Metravib, conçu au laboratoire MATEIS⁵, INSA Lyon. La spectroscopie diélectrique est réalisée au centre de recherche Michelin, sur le spectroscope Novocontrol.

3 Résultats

3.1 Mesures isochrones

Le graphe ci-dessous (Figure 3-1) montre l'angle de perte en fonction de la température pour les PB 6/58, 52/22 et 80/10. Les matériaux étudiés présentent deux relaxations distinctes: une relaxation basse température (β) et une relaxation à plus haute température (α). Lorsque le taux de vinyle augmente, la relaxation β est de plus faible amplitude, son maximum est déplacé vers les plus hautes températures mais sa largeur augmente. Nous étudierons l'effet de la microstructure sur cette relaxation principale dans un prochain chapitre.

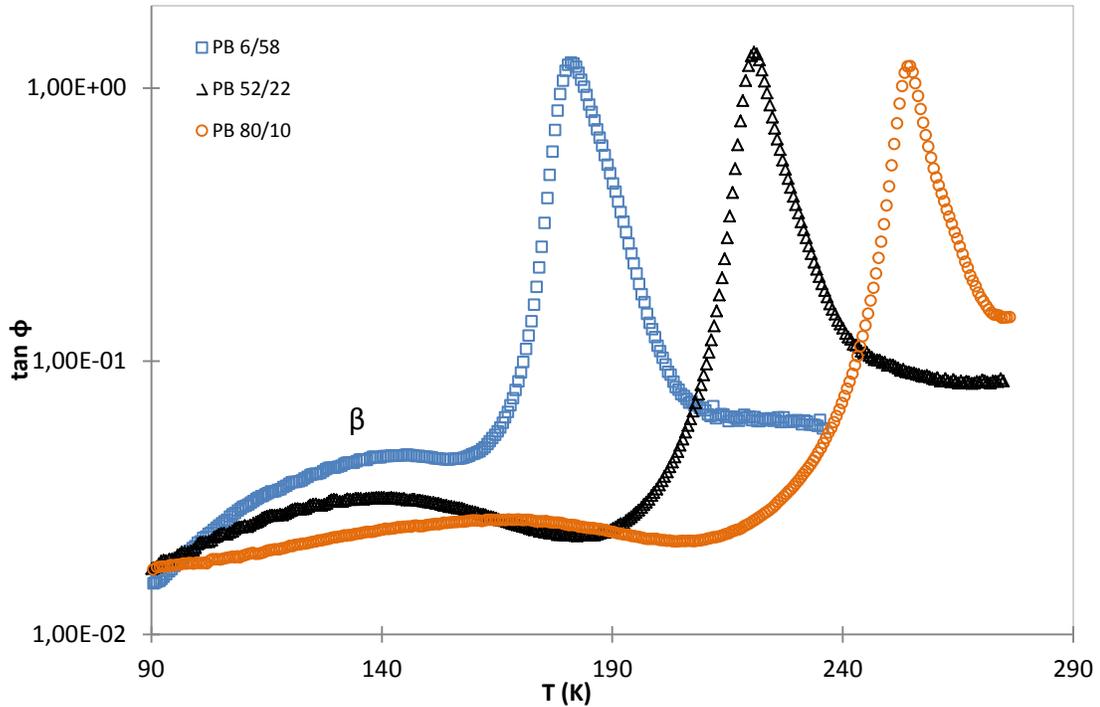


Figure 3-1: Angle de perte en fonction de la température à la fréquence de 0,1 Hz pour les trois PB de l'étude

Les mêmes caractéristiques qu'en $\tan \phi$ sont visibles sur les isochrones du module de perte (Figure 3-2). Cependant, les relaxations α et β du PB 6/58 sont mieux séparées, il est donc plus facile de déterminer la position du maximum. Le tableau suivant (Tableau 3-1) donne la position de ces maxima pour chaque matrice PB.

Tableau 3-1: Hauteur et position en température des pics de relaxation β pour les trois PB de l'étude.

Matrices PB	T_{β} (K)	Hauteur pic β ($\pm 0,002$) GPa
6/58	129	0,019
52/22	129	0,023
80/10	157	0,029

La suppression de la partie basse température de la β (90-135 K) au profit de la partie haute température (135-200K) lors de l'augmentation du taux de vinyle est

également plus visible. On peut donc supposer que deux mécanismes sont à l'origine de ce pic de relaxation secondaire, l'un à basse température et l'autre à plus haute température.

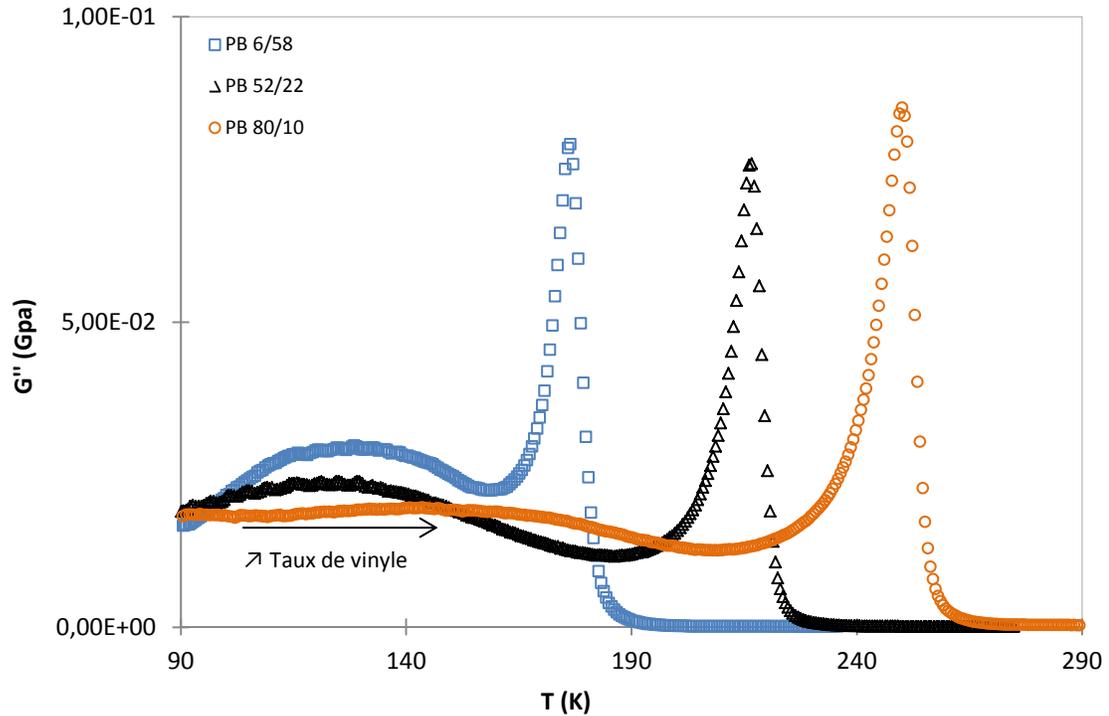


Figure 3-2: Module de perte en fonction de la température à la fréquence de 0,1 Hz pour les trois PB de l'étude

Le même travail est réalisé sur les SBR. On trouve trois relaxations distinctes (Figure 3-3 et Figure 3-4) : La relaxation β à basse température, la relaxation principale α et une relaxation à plus haute température (α_{slow} ou α_{R}) attribuées soit à la mobilité de chaînes libres (non réticulées), soit à la mobilité des segments de chaînes ayant une extrémité libre. Les relaxations α , α_{slow} et α_{R} feront l'objet de chapitres suivants.

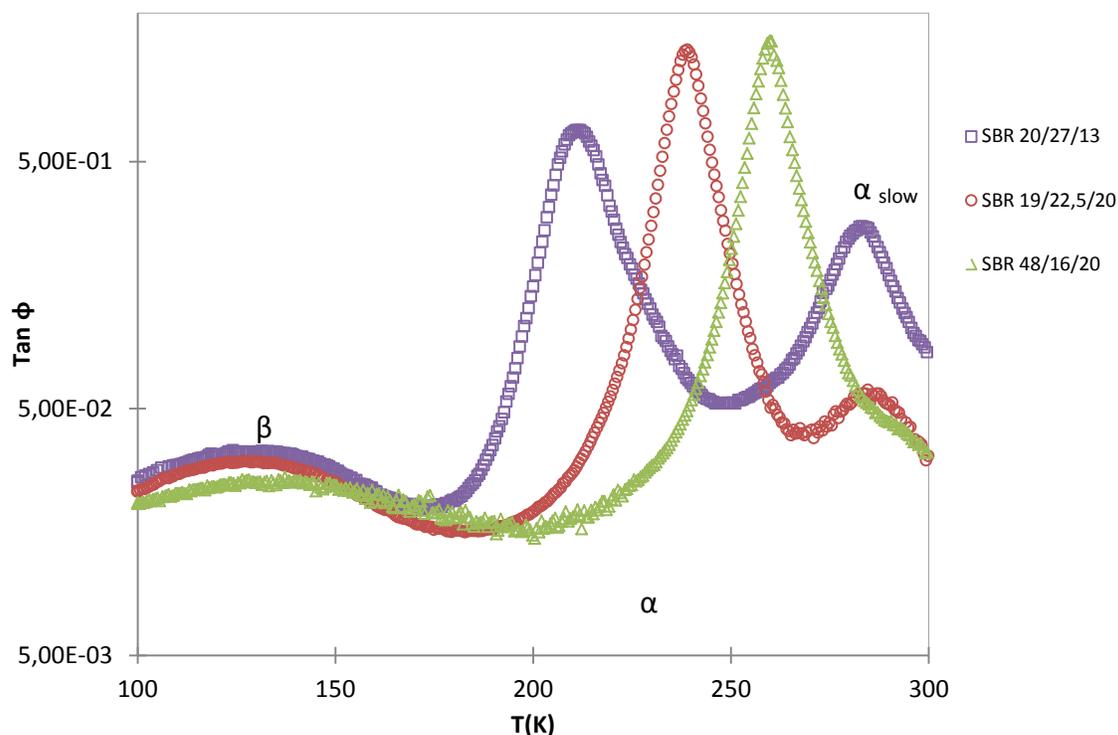


Figure 3-3: Angle de perte en fonction de la température à la fréquence de 0,1 Hz pour les trois SBR de l'étude

La position du maximum de G'' de la relaxation β est reportée dans le tableau ci-après (Tableau 3-2) : elle est identique pour le SBR 19/22,5/20 et le SBR 20/27/13; elle est 20K supérieure pour le SBR 48/16/20. Comme pour les PB, l'amplitude de ce pic varie avec la microstructure chimique : 0,03 GPa pour SBR 20/27/13 ; 0,026 GPa pour SBR 19/22,5/20 et 0,022 GPa pour SBR 48/16/20. La différence entre les deux premiers pourrait provenir du taux de styrène : celui-ci agirait comme un diluant des autres monomères sans modifier les mécanismes relaxationnels de ces derniers.

Tableau 3-2 : Position en température des pics de relaxation β pour les trois SBR de l'étude.

Matrices	T_{β} (K)	T_g (K)
20/27/13	122	208
19/22,5/20	123	223
48/16/20	142	248

Par ailleurs, la relaxation β est de plus faible amplitude, et plus étalée en température vers les hautes températures quand le taux de vinyle augmente.

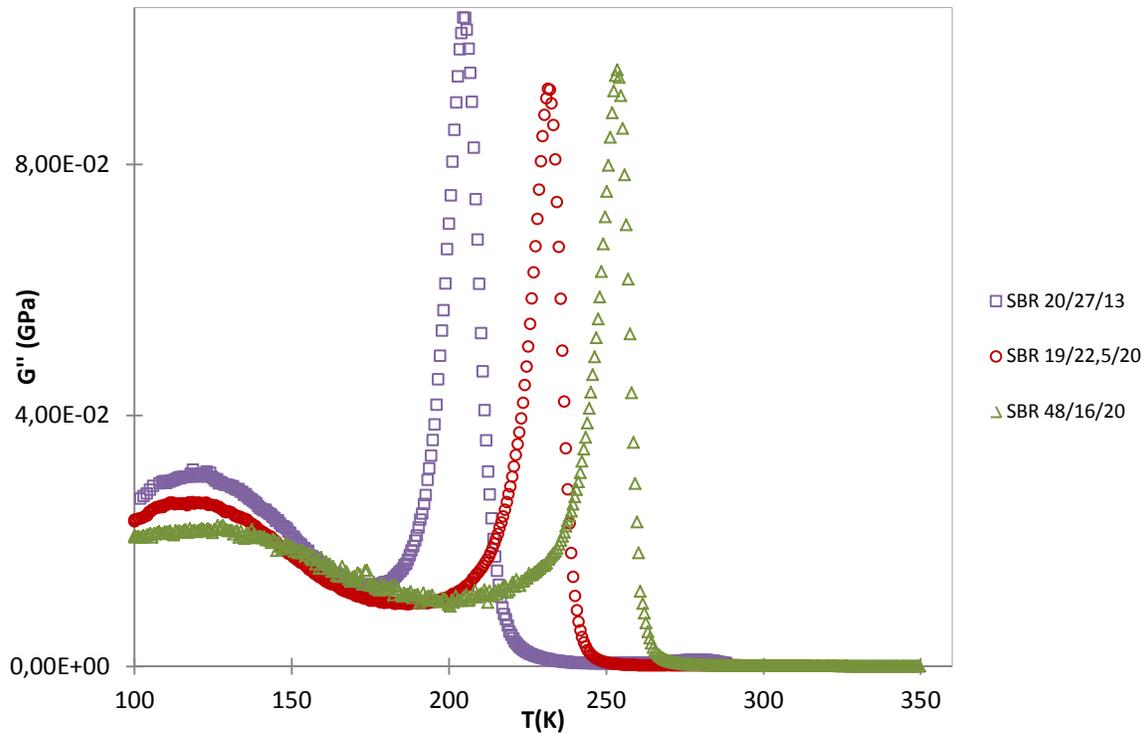


Figure 3-4: Module de perte en fonction de la température à la fréquence de 0,1 Hz pour les trois SBR de l'étude.

Comme précédemment pour le PB, ces résultats suggèrent que l'augmentation du taux de vinyle favorise le mécanisme relaxationnel haute température au détriment de celui à basse température.

3.2 Mesures isothermes

3.2.1 Mesures mécaniques

La plage de fréquences balayée en mécanique lors de ce type de mesure ne permet pas toujours l'obtention du maximum de G'' . Il faut donc tracer les courbes maitresses à une température de référence que nous avons reportée pour chacun des matériaux dans le (Tableau 3-3) :

Tableau 3-3: Température de référence choisie pour tracer les courbes maitresses pour les PB et les SBR de l'étude

Matériaux	PB 6/58	PB 52/22	PB 80/10	SBR 48/16/20	SBR 19/22.5/20	SBR 20/27/13
T_{ref} (K)	137	138	168	124	132	152

Les courbes maitresses du module élastique G' et du module de perte G'' et les facteurs de décalages pour le PB 52/22 sont présentés ci-dessous (Figure 3-5 et Figure 3-6). Les autres courbes sont présentées en annexes.

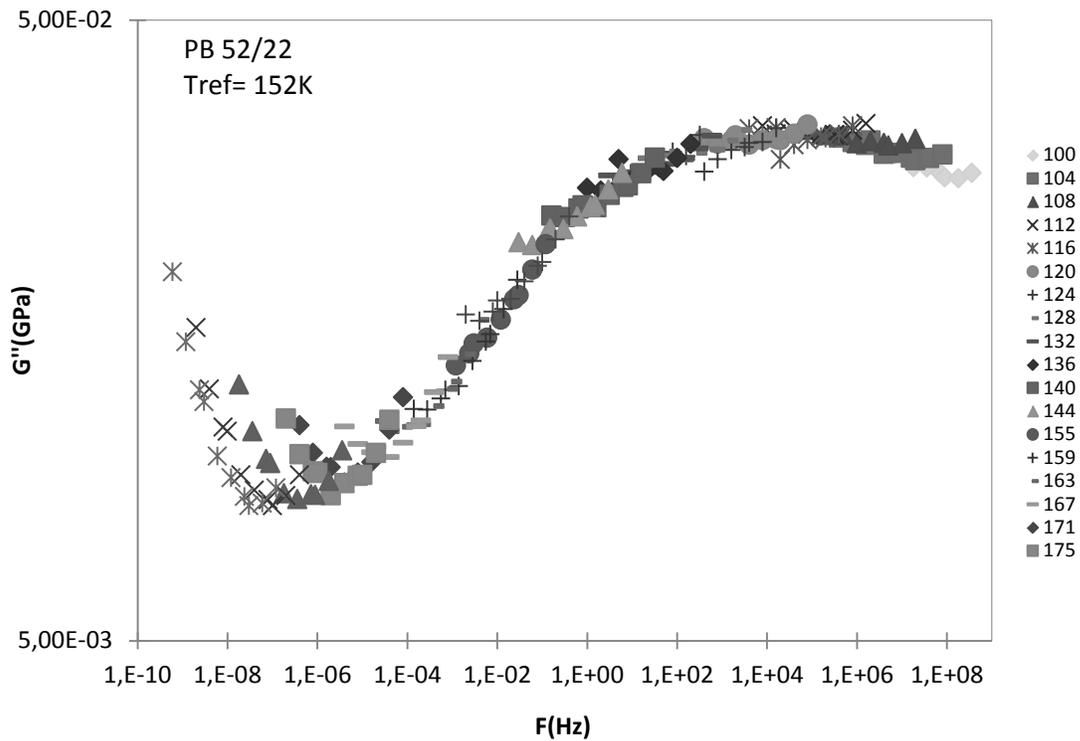


Figure 3-5: Courbe maitresse en module de perte G'' pour le PB 52/22. $T_{ref}= 152K$.

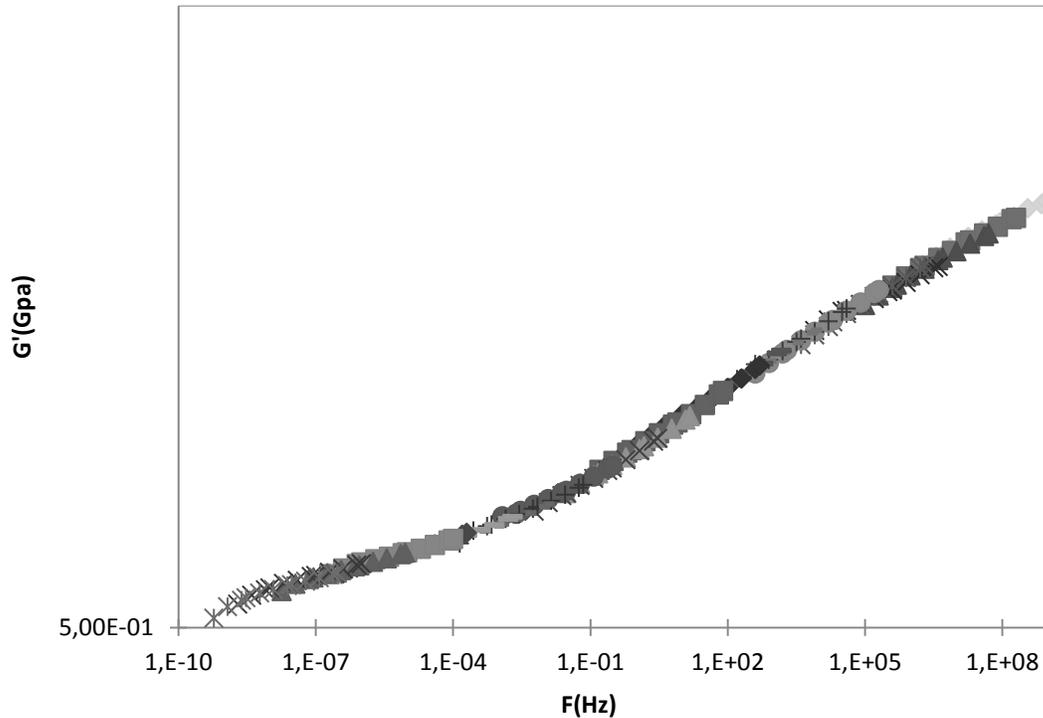


Figure 3-6: Courbe maitresse en module G' pour le PB 52/22. Tref= 152K.

Tracer l'évolution des facteurs de décalages avec l'inverse de la température permet de déterminer l'énergie d'activation de nos relaxations β (Figure 3-7 et Figure 3-8). Ici, deux pentes différentes peuvent être extraites, selon que l'on se place à haute ou à basse température, la pente à haute température étant visiblement plus forte que celle à basse température. Nous avons fait le même constat pour tous les matériaux, à l'exception du PB 6/58, pour lequel la partie haute température de la relaxation est masquée par la relaxation α .

Le fait d'obtenir deux pentes est cohérent avec les résultats précédents puisqu'ils suggéraient l'existence de deux mécanismes relaxationnels pour la relaxation secondaire.

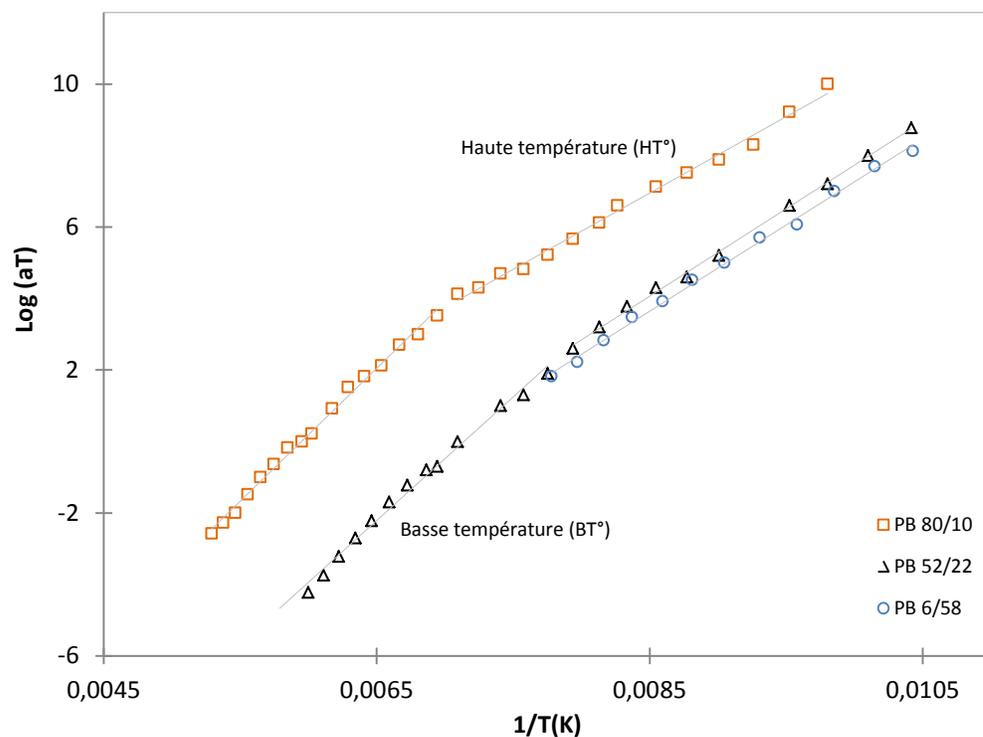


Figure 3-7: Evolution des facteurs de décalage avec l'inverse de la température pour chaque PB.

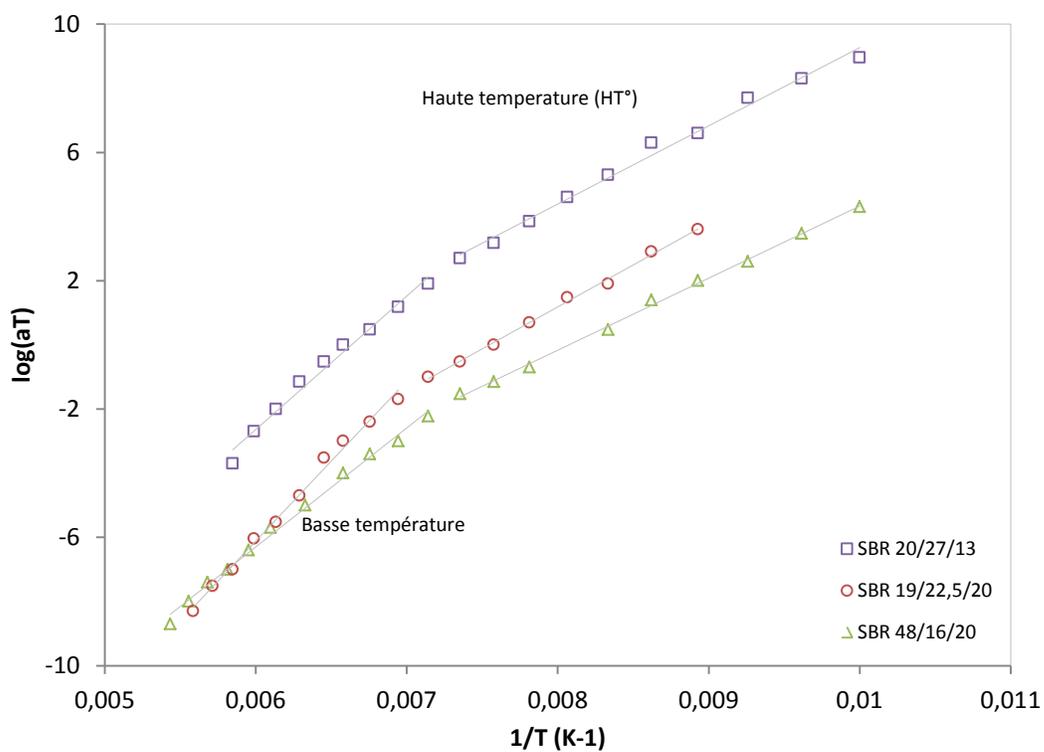


Figure 3-8: Evolution des facteurs de décalage avec l'inverse de la température pour chaque SBR.

Le tableau ci-dessous donne les énergies d'activation ($E_{a\beta}$) déduites d'un ajustement par une loi d'Arrhenius des courbes précédentes (Tableau 3-4). Les énergies d'activation basse températures sont comprises entre 42 et 50 kJ.mol^{-1} ; les énergies d'activation hautes températures varient plus d'un matériau à l'autre, entre 62 et 90 kJ.mol^{-1} . Cela s'explique sans doute par la proximité de la relaxation α dans le cas des matériaux de T_g les plus faibles. Cette proximité conduit à une surestimation des facteurs de décalages, et donc à une surestimation de la valeur de l'énergie d'activation. De ce fait, en supposant que les mécanismes relaxationnels basses et hautes températures sont identiques pour les tous les matériaux, la valeur la plus juste de leur énergie d'activation devrait respectivement être celle calculée pour le PB 6/58 et celle calculée pour le PB 80/10 (valeurs en gras dans le tableau).

Tableau 3-4: Energie d'activation pour les 6 matériaux de l'étude (spectroscopie mécanique).

Matériaux	$E_{a\beta}$ HT° (kJ.mol^{-1})	$E_{a\beta}$ BT° (kJ.mol^{-1})	T_{gDSC} (K)
PB 6/58		49	208
PB 52/22	62	50	223
PB 80/10	69	43	248
SBR 48/16/20	69	43	248
SBR 19/22,5/20	80	50	223
SBR 20/27/13	75	47	208

3.2.2 Mesures diélectriques

Les SBR ont également été étudiés par spectroscopie diélectrique. La Figure 3-9 présente l'angle de perte en fonction de la température pour les trois SBR de l'étude à 0,1Hz. Les relaxations α sont clairement visibles. Sur la Figure 3-10, la remontée de la permittivité imaginaire à haute température s'explique par l'augmentation de la conductivité ionique du matériau avec la température lorsqu'il est au-dessus de sa température de transition vitreuse. De ce fait, les relaxations hautes températures

visibles en mécanique sont masquées et ne peuvent être étudiées par spectroscopie diélectrique. Le maximum de la relaxation β du SBR 48/16/20 est plus faible en amplitude et à plus haute température que pour le SBR 20/27/13 et le SBR 19/22,5/20, comme en spectroscopie mécanique (Figure 3-3). On remarque que pour les deux autres SBR, à la différence de la mécanique, l'effet de dilution par le styrène n'est pas visible.

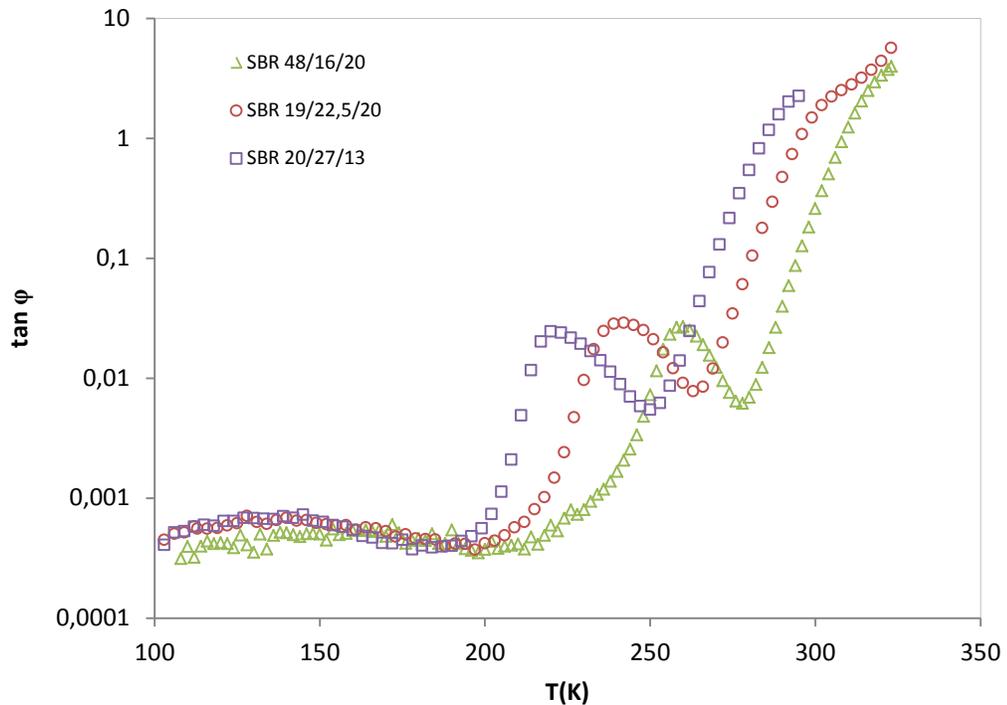


Figure 3-9: Angle de perte diélectrique en fonction de la température pour les trois SBR de l'étude à 0,1Hz.

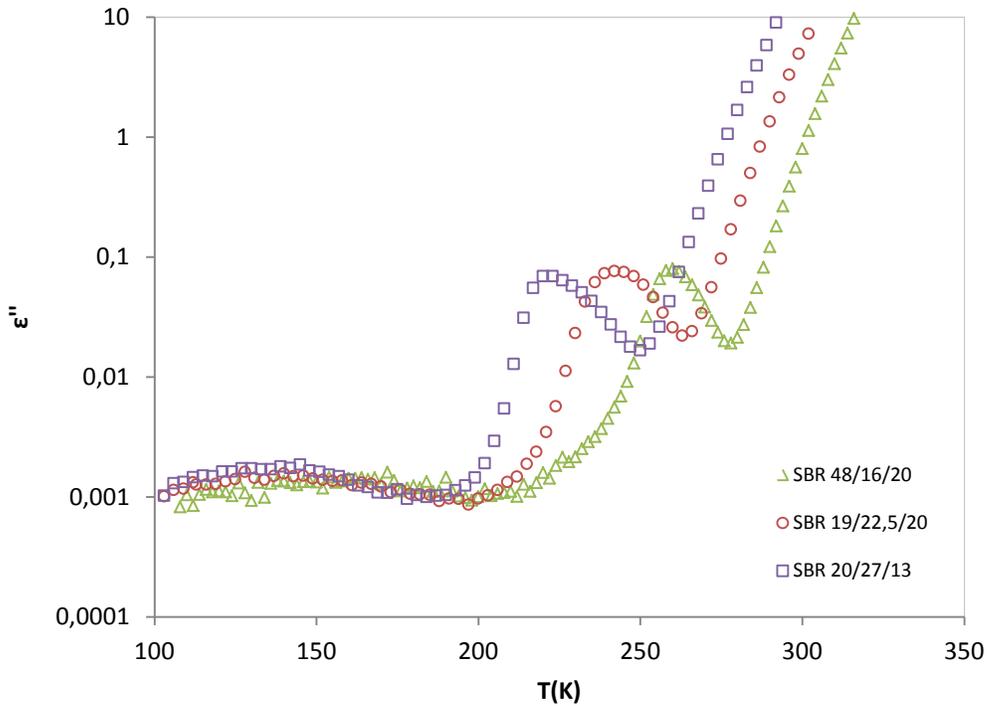


Figure 3-10: Permittivité diélectrique en fonction de la température pour les trois SBR de l'étude à 0,1 Hz.

Les temps relaxation en diélectrique (τ) des différents SBR (Figure 3-12) sont déterminés à partir du maximum des isochrones telles que celles de la Figure 3-11 obtenues pour le SBR 19/22,5/20.

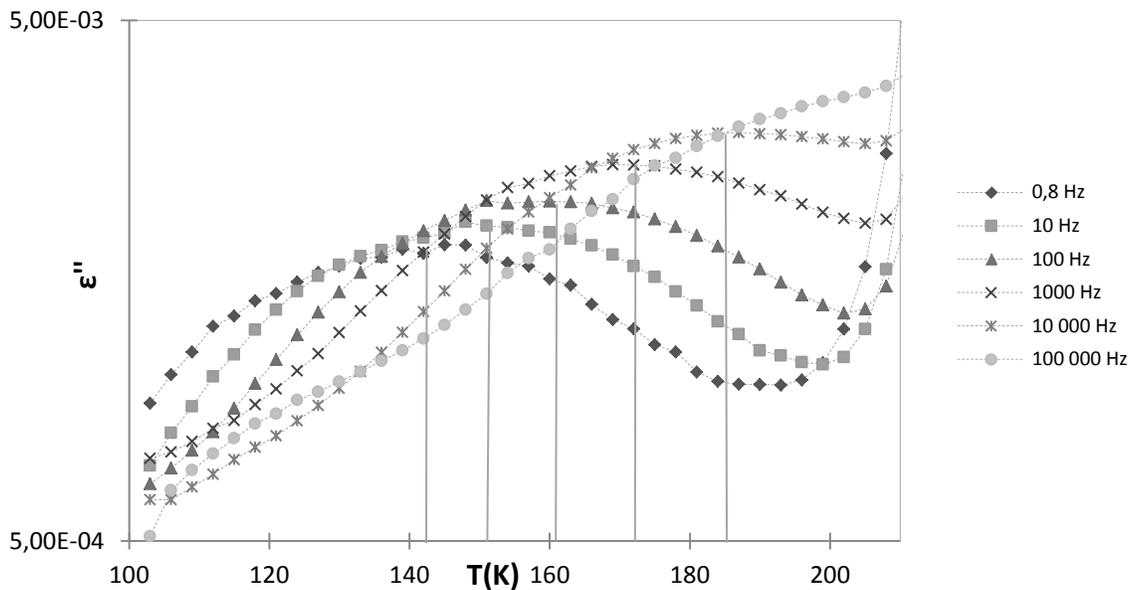


Figure 3-11: Permittivité diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquence pour le SBR 19/22,5/20.

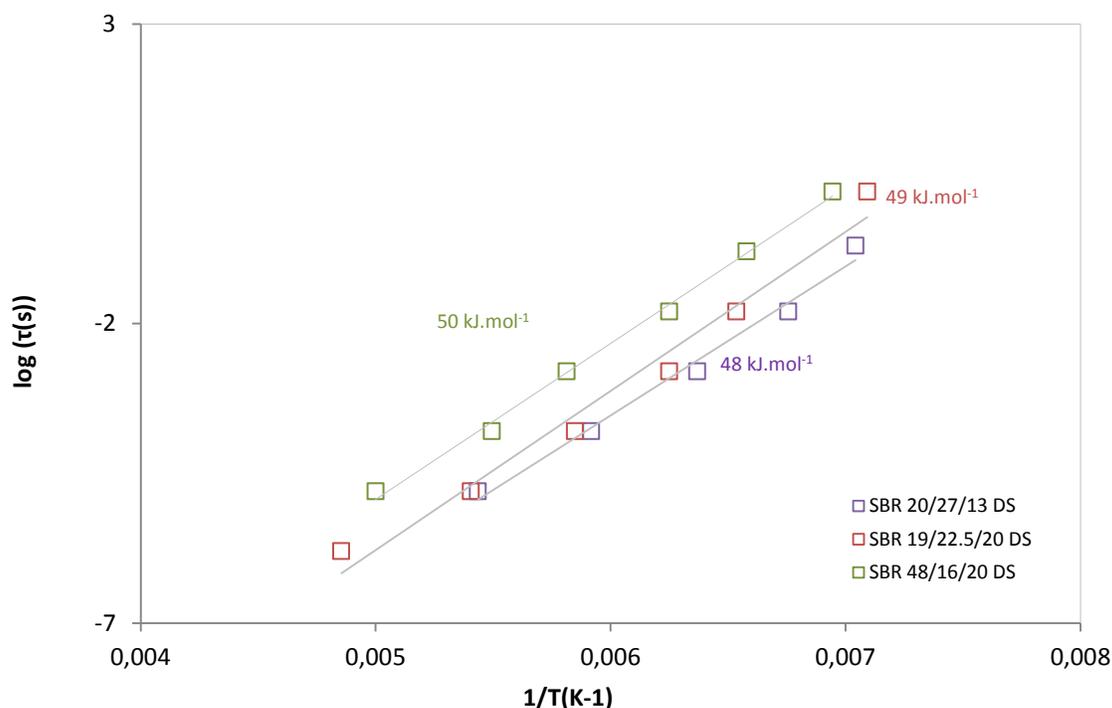


Figure 3-12: Temps de relaxation diélectriques de la relaxation β des PB et SBR.

Les temps de relaxation ont tous la même énergie d'activation ($48 < E_{a\beta} < 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les temps pré-exponentiel sont très proches les uns des autres. τ_0 est de de 5.10^{-19} s pour les SBR 19/22,5/20 et 20/27/13 et de 1.10^{-20} s pour le SBR 48/16/20.

3.2.3 Comparaison mécanique/ diélectrique

Il est d'abord intéressant de comparer les courbes isochrones des angles de perte de chaque SBR obtenu par les deux techniques de spectroscopie, à la même fréquence de 0,1Hz (Figure 3-13, Figure 3-14 et Figure 3-15). De façon générale, les relaxations β mécaniques sont mieux définies que les relaxations β diélectriques. La partie haute température de la relaxation α diélectrique est tronquée par la présence de la conductivité, mais on peut remarquer que son maximum se situe à même température qu'en mécanique. Il faut noter que l'isomère *trans* étant apolaire, il ne participe pas aux relaxations en spectroscopie diélectrique. Par ailleurs, les isomère *cis* et *vinyle* ont un moment dipolaire identique.

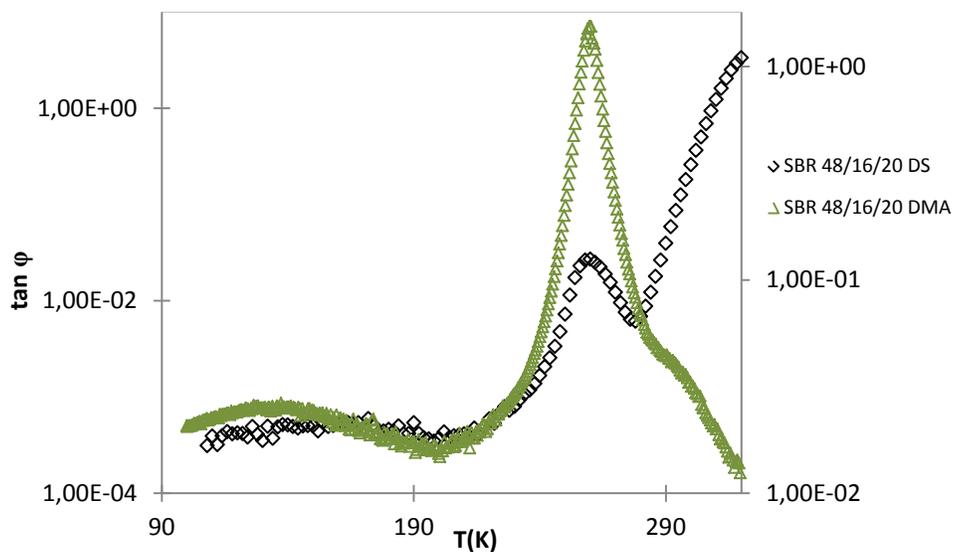


Figure 3-13: Angle de perte en spectroscopie mécanique et diélectrique pour le SBR 48/16/20 à 0,1 Hz.

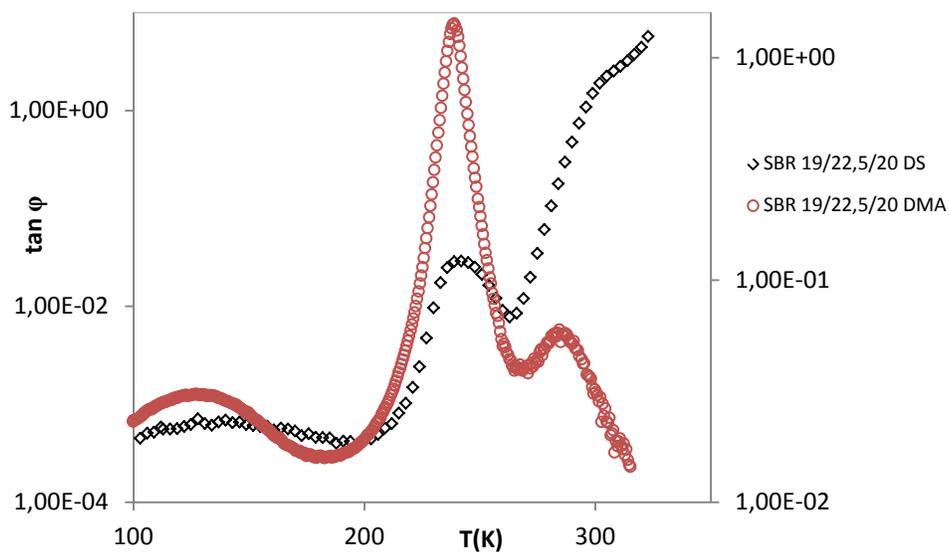


Figure 3-14: Angle de perte en spectroscopie mécanique et diélectrique pour le SBR 19/22,5/20 à 0,1 Hz.

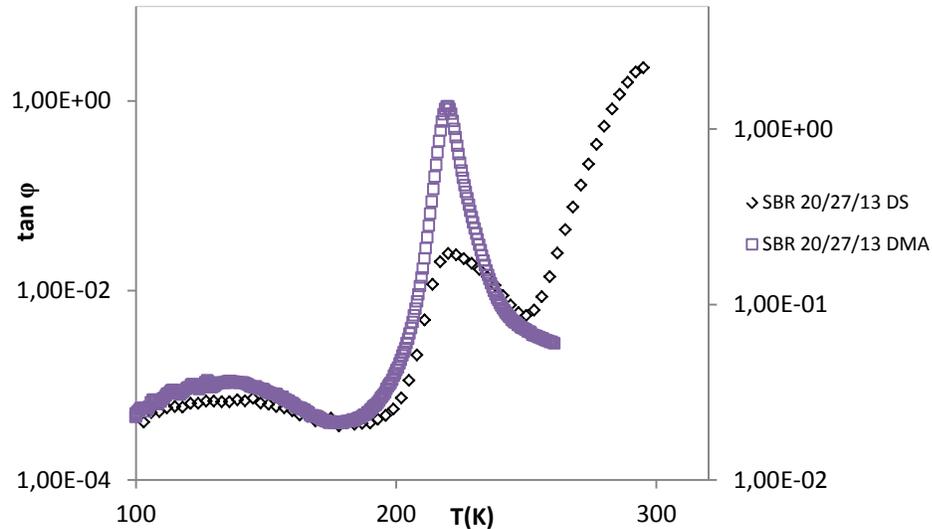


Figure 3-15: Angle de perte en spectroscopie mécanique et diélectrique pour le SBR 20/27/13 à 0,1 Hz.

Les temps de relaxation diélectrique ne présentent qu'une seule pente dont l'énergie d'activation se rapproche de celle de la contribution basse température mécanique. A première vue, on n'aurait pu s'attendre au contraire, à une énergie d'activation intermédiaire entre celles trouvées pour les deux contributions en mécanique. Néanmoins, ce résultat peut s'expliquer par la manière dont sont déduits les temps de relaxation diélectriques, à partir de mesure sur une gamme de fréquence élevée, et de surcroît où les pics des deux contributions haute et basse température ne peuvent pas être déconvolués.

3.3 Conclusion sur les résultats

D'après les courbes isochrones, on remarque que le changement de microstructure dans les matrices PB et SBR entraîne une modification des relaxations secondaires. A première vue, on peut dire que le styrène joue un rôle de diluant, c'est-à-dire qu'il diminue juste l'amplitude des relaxations, sans changer ni la position ni la forme. A contrario, l'ajout de vinyle, pour les SBR comme pour les PB, déplace la position du maximum du pic de relaxation à plus haute température et augmente sa largeur.

L'évolution des facteurs de décalage déduits de la spectrométrie mécanique, avec la température, indique l'existence de deux mécanismes à l'origine du pic de relaxation β . Le mécanisme à haute température est attribué aux mouvements des isomères vinyloxy tandis que celui observé à basse température pourrait être dû aux mouvements des isomères *cis* et *trans*, sans qu'il soit possible de distinguer leur contribution respective par spectroscopie mécanique.

La spectroscopie diélectrique donne des résultats un peu différents, notamment l'effet de dilution par les styrènes qui n'est pas visible. Bien que les groupements *trans* soient apolaires et ne participent pas au signal diélectrique, on ne remarque pas de différence notable entre le comportement mécanique et diélectrique. Les temps de relaxations ont tous la même énergie d'activation mais il est impossible de distinguer les deux contributions comme cela a pu être fait en mécanique.

Pour aller plus loin dans l'analyse, et puisque deux mécanismes sont présents, nous avons choisi de déconvoluer les pics de relaxation secondaires mesurés par spectrométrie mécanique pour mieux caractériser les contributions haute température et basse température et relier quantitativement ces dernières aux taux des différents monomères du SBR.

4 Analyse quantitative

La déconvolution des pics de G'' sur les courbes isochrones mécaniques à 0,1Hz de tous les échantillons, permet de mettre en évidence deux pics dont la position du maximum, à cette fréquence, est respectivement 115K et 155K (Figure 4-1). Nous traiterons donc nos données de la même façon pour les PB et les SBR (voir annexes), l'hypothèse étant que les mécanismes relaxationnels associés à chacun des isomères du butadiène sont identiques. Par ailleurs, le styrène est supposé ne jouer aucun rôle dans la relaxation. Nous utiliserons un logiciel dédié à ce type de traitement ⁶.

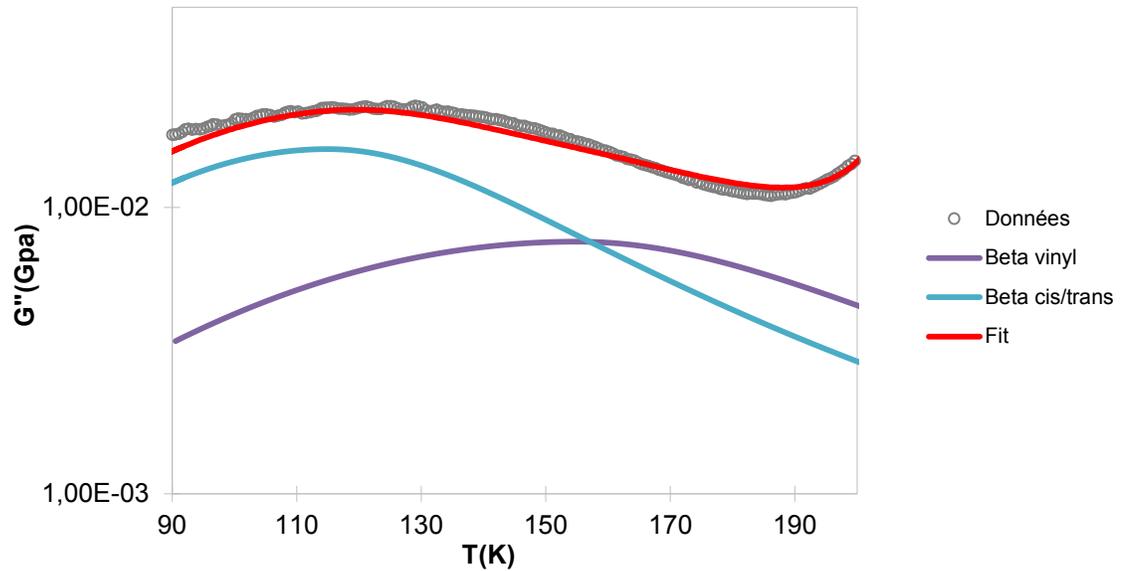


Figure 4-1: Déconvolution de la relaxation β du PB 52/22 en deux contributions.

Les deux temps pré-exponentiels (haute et basse température) sont déterminés à partir de l'expression suivante (4.1):

$$\tau_o = \tau \cdot \exp\left(-\frac{E_{a\beta i}}{RT}\right) \quad (4.1)$$

R est la constante des gaz parfait et $\tau=1/2\pi F$, F étant la fréquence de travail (0,1Hz) et T les températures déterminées précédemment. Les énergies d'activations sont déduites des courbes des facteurs de décalage.

Ces temps pré-exponentiels permettent ainsi de « caler » les courbes dans le domaine temporel et donc de tracer non plus les facteurs de décalage avec la température, mais les temps de relaxation (Figure 4-2). On observe que les temps moyens de relaxation correspondants à la contribution haute température du PB 52/22 et du PB 80/10 sont superposés (on rappelle que ceux du PB6/58 ne sont pas visibles car confondus avec la α). Les temps moyens basse-température des différents PB sont aussi superposés.

Les temps trouvés en spectroscopie diélectrique par Hoffman sont reportés sur le même diagramme que le PB (\square). Selon Hoffman et al., seuls les temps de relaxation d'un PB 7/41 peuvent être considérés comme évoluant de façon linéaire avec l'inverse de la température. De plus, l'énergie d'activation déterminée pour un PB 86/6 et un PB 52/19 correspondrait à une moyenne entre la contribution haute température et la contribution basse température. Il faut noter la faible qualité de ses mesures et le nombre limité de points sur ses courbes. Cela peut expliquer qu'on observe des différences parfois significatives avec nos résultats. Les temps sont ainsi plus longs de 3 décades environ que les temps déduits de la mécanique. Les énergies sont de 56 kJ.mol^{-1} pour le PB86/6, ce qui reste cohérent avec les 69 kJ/mol que nous avons trouvé avec notre PB 80/10. 75 kJ/mol est trouvé pour le PB 52/19 ; c'est bien plus que pour notre PB 52/22 mais peut s'expliquer par le peu de points dans l'étude d'Hoffman. Ce dernier trouve 37 kJ.mol^{-1} pour le PB 7/41, ce qui n'est pas si loin des 42 kJ/mol trouvé pour notre PB 6/58.

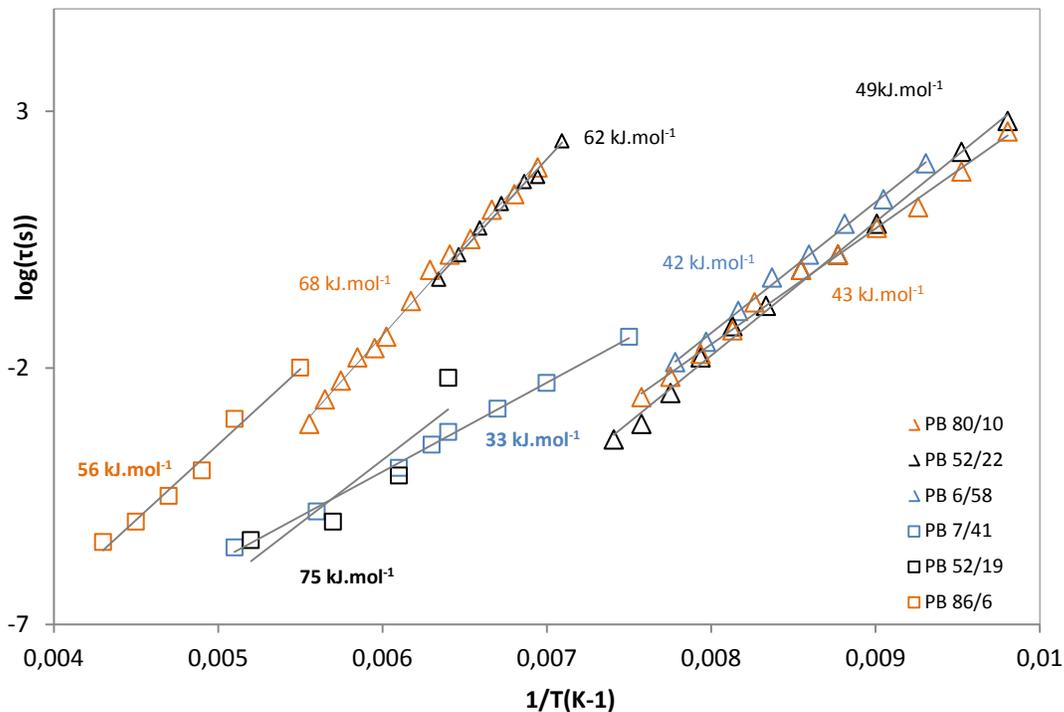


Figure 4-2: Diagramme d'Arrhenius pour les temps de relaxation θ des PB en spectroscopie mécanique (Δ) et spectroscopie diélectrique (\square) (fig 7(b)).

Pour les trois SBR, les temps de relaxation mécanique haute température d'une part, et ceux de la relaxation mécanique basse température d'autre part, sont superposés (Figure 4-3). Les temps de relaxations diélectriques se situent entre ces derniers, car comme pour les PB, ils correspondent à la moyenne entre les temps des contributions 1,2 (HT°) et 1,4 (BT°).

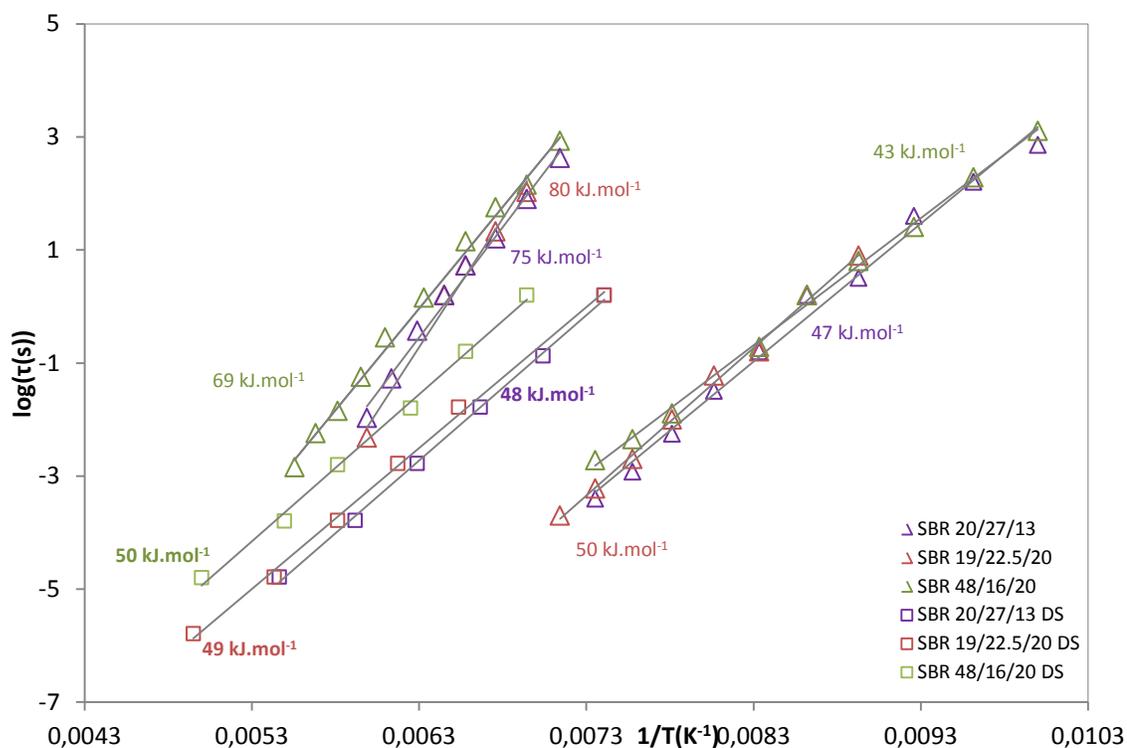


Figure 4-3: Diagramme d'Arrhenius pour les temps de relaxation β des SBR en spectroscopie mécanique (Δ) et spectroscopie diélectrique (\square).

Nous avons ensuite modélisé nos courbes mécaniques isochrones avec la somme de deux fonctions Havriliak-Negami (HN) en faisant les hypothèses suivantes :

- Deux contributions différentes composent la relaxation β des PB et SBR : une à haute température attribuée aux relaxations des 1,2 vinyles et une à basse température attribuées aux relaxations des isomères 1,4 *cis/trans*.
- D'un polymère à l'autre et d'une microstructure chimique à l'autre, la largeur, l'asymétrie et la position en température de chaque contribution ne change pas.

La fonction Havriliak-Negami utilisée est la suivante (4.2):

$$G^*(\omega) = G_{\infty} + \frac{\Delta G}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\gamma_{HN}}} \quad (4.2)$$

Le paramètre α contrôle l'asymétrie du pic, le paramètre γ sa largeur et ΔG son amplitude. On extrait la partie réelle (4.3) et la partie imaginaire (4.4) comme suit :

$$G'(\omega) = G_{\infty} + \Delta G \frac{\cos(\gamma_{HN}\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \cdot \sin\left(\frac{\pi(1 - \alpha_{HN})}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha_{HN}}\right]^{\frac{\gamma_{HN}}{2}}} \quad (4.3)$$

Et

$$G''(\omega) = \Delta G \frac{\sin(\gamma_{HN}\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \cdot \sin\left(\frac{\pi(1 - \alpha_{HN})}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha_{HN}}\right]^{\frac{\gamma_{HN}}{2}}} \quad (4.4)$$

avec

$$\varphi = \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \cdot \cos\left(\frac{\pi(1 - \alpha_{HN})}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \cdot \sin\left(\frac{\pi(1 - \alpha_{HN})}{2}\right)} \right]$$

L'évolution du module complexe avec la température se fait à travers celle du temps de relaxation (τ). Dans le cas de la relaxation β , on sait que ces temps évoluent selon une loi d'Arrhenius : les énergies d'activation ont été précédemment déterminées pour chaque polymère à haute et basse température, et sont parfois différentes pour les raisons déjà évoquées plus haut. Il paraît ici plus logique de prendre la même énergie d'activation pour chacune des contributions, quel que soit le matériau, c'est-à-dire $69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la contribution haute température et $49\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la contribution basse température, puisque ces deux valeurs doivent, d'après notre analyse, être les plus pertinentes: 49 kJ/mol est en effet la valeur trouvée pour le PB à plus fort taux d'isomère 1,4, et 69kJ/mol pour le PB avec le plus fort taux de 1,2. Nous aurons alors le

même temps pré-exponentiel pour chaque contribution calculés pour ces deux matériaux (Tableau 4-1).

Tableau 4-1: Energie d'activation (E_a) et temps pré-exponentiels (τ_0) utilisés dans le model d'ajustement.

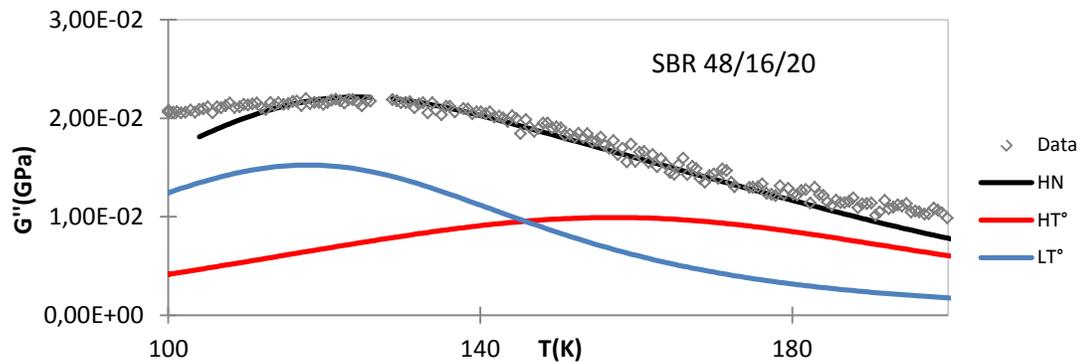
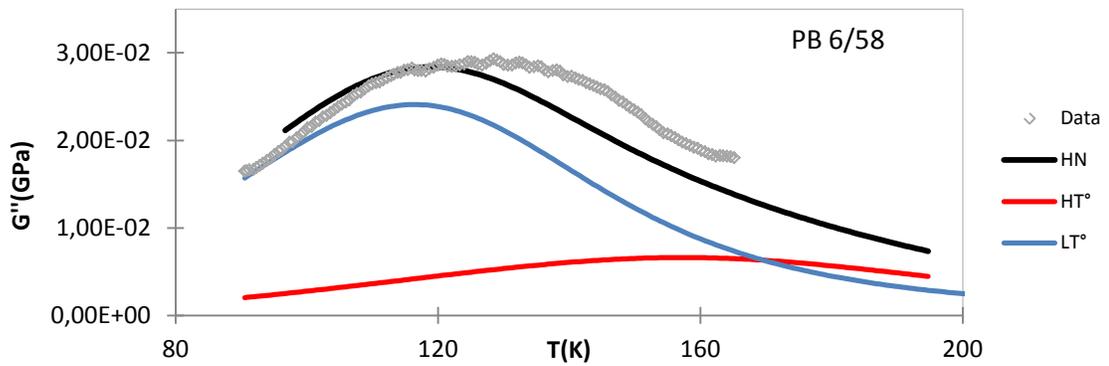
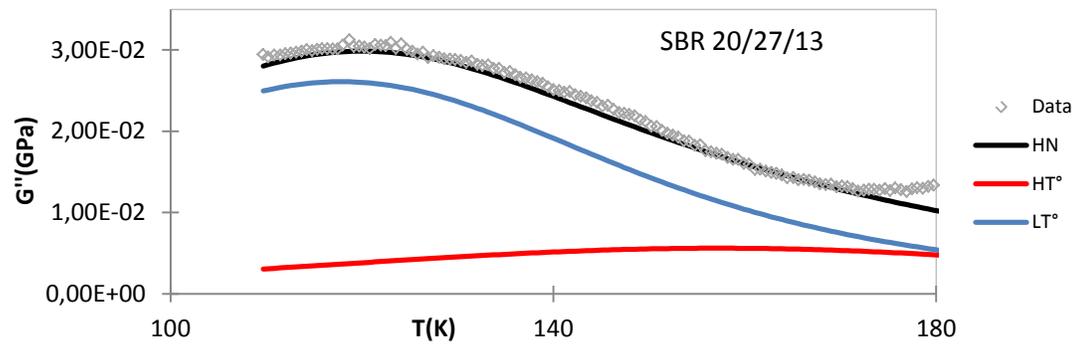
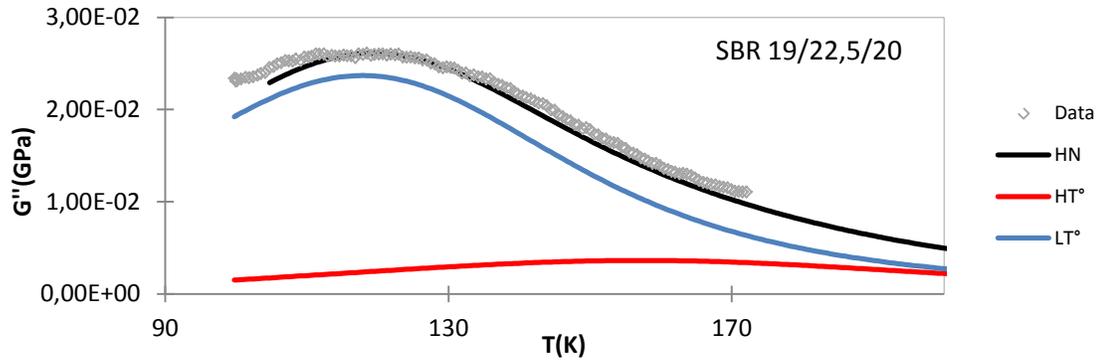
	HT°	BT°
$E_{a\beta}$ (kJ.mol ⁻¹)	69	49
$\tau_{\beta 0}$ (s)	10 ⁻¹⁹	3.10 ⁻¹⁹

Notre deuxième hypothèse suppose que les paramètres α_{HN} et γ_{HN} sont constants pour chaque contribution quel que soit le polymère (Tableau 4-2) L'ajustement est réalisé sur les isochrones à 0,1Hz. Le seul paramètre ajustable reste donc l'amplitude de chacune des deux contributions.

Tableau 4-2: Paramètres α_{HN} et γ_{HN} utilisés dans le modèle d'ajustement.

	HT°	BT°
β_{HN}	0,2	0,23
γ_{HN}	0,18	0,2

Les ajustements obtenus sont très satisfaisants au vue de la simplicité du modèle, sauf pour le PB 6/58 (Figure 4-4). Il est en effet difficile d'ajuster la partie haute température de sa relaxation secondaire car elle est confondue avec sa relaxation α . Avec les mêmes paramètres, le modèle a ensuite été appliqué aux isochrones obtenues à 2.10⁻³ Hz (voir annexes) et donne des résultats également très satisfaisants, validant ainsi notre approche.



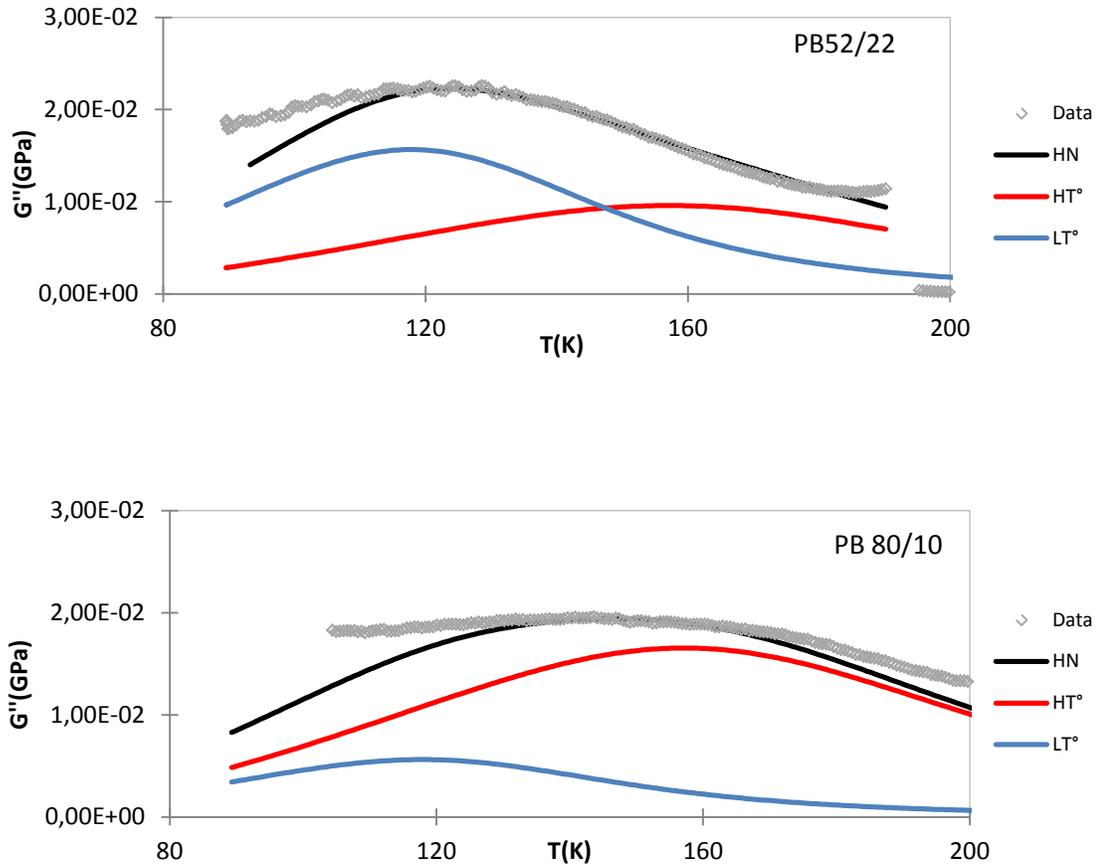


Figure 4-4: ajustement des courbes isochrones 0,1Hz en module de perte pour les PB et les SBR de l'étude avec le modèle.

Le Tableau 4-3 suivant donne les amplitudes pour chaque contribution et pour chaque matériau :

Tableau 4-3 : Amplitudes des relaxations déterminées à partir du modèle précédent.

	ΔG (HT°)	ΔG (BT°)
PB 6/58	/	/
PB 52/22	0,29	0,38
PB 80/10	0,51	0,12
SBR 20/27/13	0,17	0,65
SBR 19/22.5/20	0,11	0,61
SBR 48/16/20	0,3	0,38

Il est possible de tracer l'évolution des amplitudes en fonction du pourcentage de 1,2 *vinyle* et de 1,4 *cis/trans*. Celles-ci forment une droite à la fois à haute et à basse température (Figure 4-5). Dans notre modèle, l'amplitude de chaque relaxation est donc directement proportionnelle au taux massique de monomères que nous supposons impliqués. Les deux contributions sont donc bien issues du mouvement des 1,2 *vinyles* pour la partie haute température et de celui des isomères 1,4 du *cis/trans* pour la partie basse température.

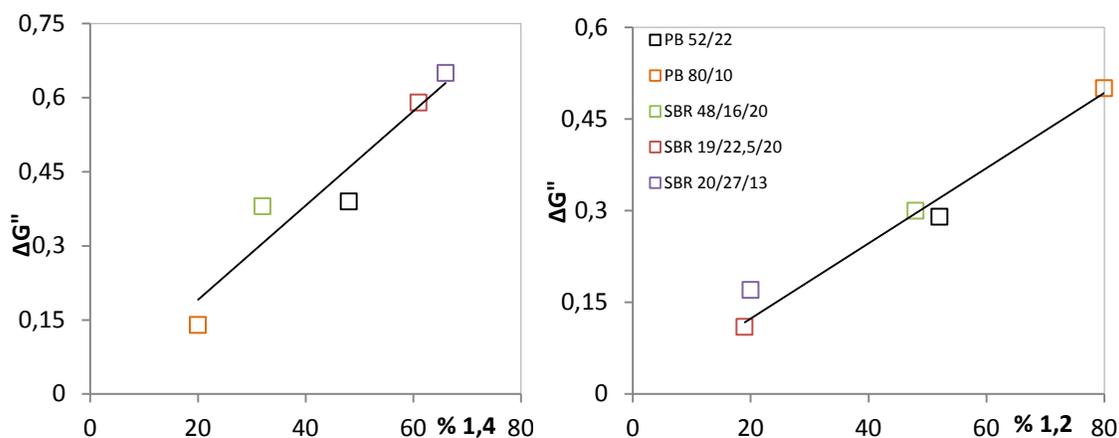


Figure 4-5: Evolution de l'amplitude des contributions : pour la partie basse température, en fonction du taux de *cis/trans* 1,4 (gauche) et pour la partie haute température en fonction du taux de *vinyle* 1,2 (droite).

5 Conclusion

L'effet de la microstructure chimique sur les relaxations secondaires du PB et du SBR a été étudié, en faisant varier le taux de *vinyle* dans les PB et de *vinyle* et styrène dans les SBR. Dans un premier temps, de simples observations sur des isochrones ont permis de voir l'effet sur la forme de la relaxation β : l'ajout de *vinyle* déplace la relaxation vers les hautes températures, élargit son domaine de température et diminue son amplitude. L'ajout de styrène diminue l'amplitude de la relaxation sans en modifier les autres caractéristiques. Dans un second temps, l'effet de la composition sur les temps de relaxation a été étudié, à la fois en spectroscopie diélectrique et en spectroscopie mécanique. L'évolution des facteurs de décalage avec la température,

déduite du tracé de la courbe maitresse en mécanique, met en évidence l'existence de deux mécanismes relaxationnels avec deux énergies d'activation distinctes.

Ces observations ont amené au développement d'un modèle simple résultant de la somme de deux fonctions Havriliak-Negami, et permettant de décrire les isochrones obtenues en spectrométrie mécanique, quelle que soit la fréquence étudiée. A partir de ce modèle nous avons pu démontrer que les mouvements des groupements butadiène 1,2 (*vinyle*) sont responsables de la contribution haute température alors que ceux des groupements butadiène 1,4 *cis* et *trans* sont responsables de la partie basse température de la relaxation β . L'intensité de la relaxation associée à chacun des monomères est proportionnelle au taux massique de ces derniers, ce qui suggère que leur environnement (taux de styrène, taux de 1,4 *cis* /*trans* pour l'isomère vinyle) n'a que peu d'impact sur les mouvements mis en jeu, du moins dans la gamme de composition étudiée.

Bibliographie

1. X. Quan, G. E. Johnson, E. W. Anderson and F. S. Bates, *Macromolecules* **22** (5), 2451-2456 (1989).
2. A. Hofmann, A. Alegría, J. Colmenero, L. Willner, E. Buscaglia and N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **29** (1), 129-134 (1996).
3. S. Cervený, R. Bergman, G. A. Schwartz and P. Jacobsson, *Macromolecules* **35** (11), 4337-4342 (2002).
4. S. Cervený, A. Ghilarducci, H. Salva and A. J. Marzocca, *Polymer* **41** (6), 2227-2230 (2000).
5. S. Etienne, J. Y. Cavaille, J. Perez, R. Point and M. Salvia, *Rev Sci Instrum* **53** (8), 1261-1266 (1982).
6. A. Hammersley, S. Svensson, M. Hanfland, A. Fitch and D. Hausermann, *International Journal of High Pressure Research* **14** (4-6), 235-248 (1996).

Annexes chapitre III

Courbes maitresses de la relaxation β en spectroscopie mécanique

Ces courbes maitresses sont réalisées à partir de mesures en spectroscopie mécanique de torsion, à différentes fréquences et différentes températures, pour tous les matériaux de l'étude. Les résultats pour le PB52/22 sont donnés chapitre III (3.2.1). Des facteurs de décalages appliqués à chaque isotherme, sont déduits les temps de relaxation β mécaniques.

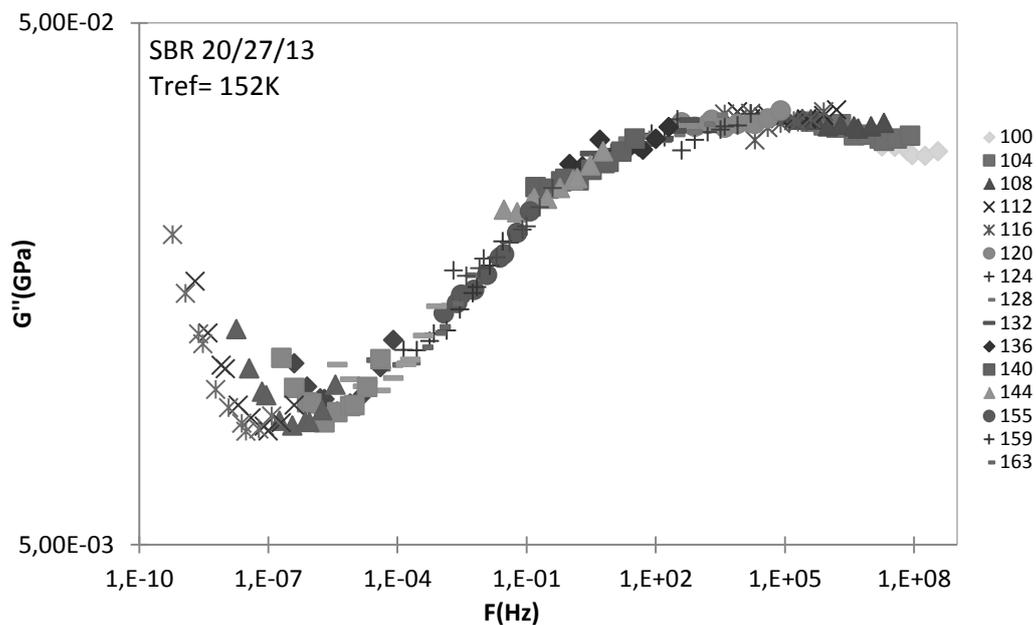


Figure 1: Courbe maitresse en module de perte pour le SBR 20/27/13. Tref= 152K.

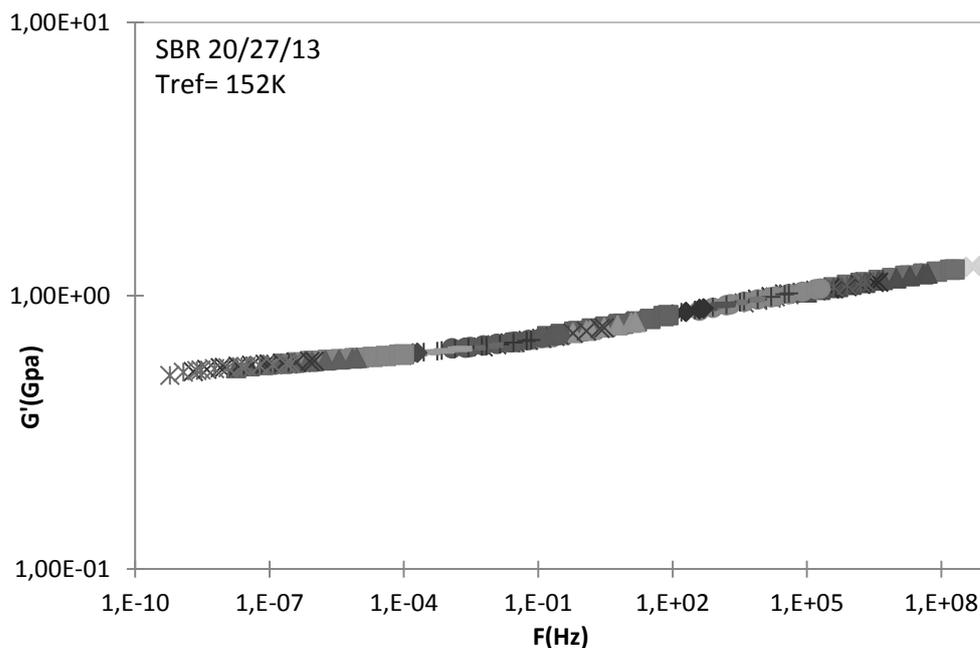


Figure 2: Courbe maitresse en module pour le SBR 20/27/13. Tref= 152K.

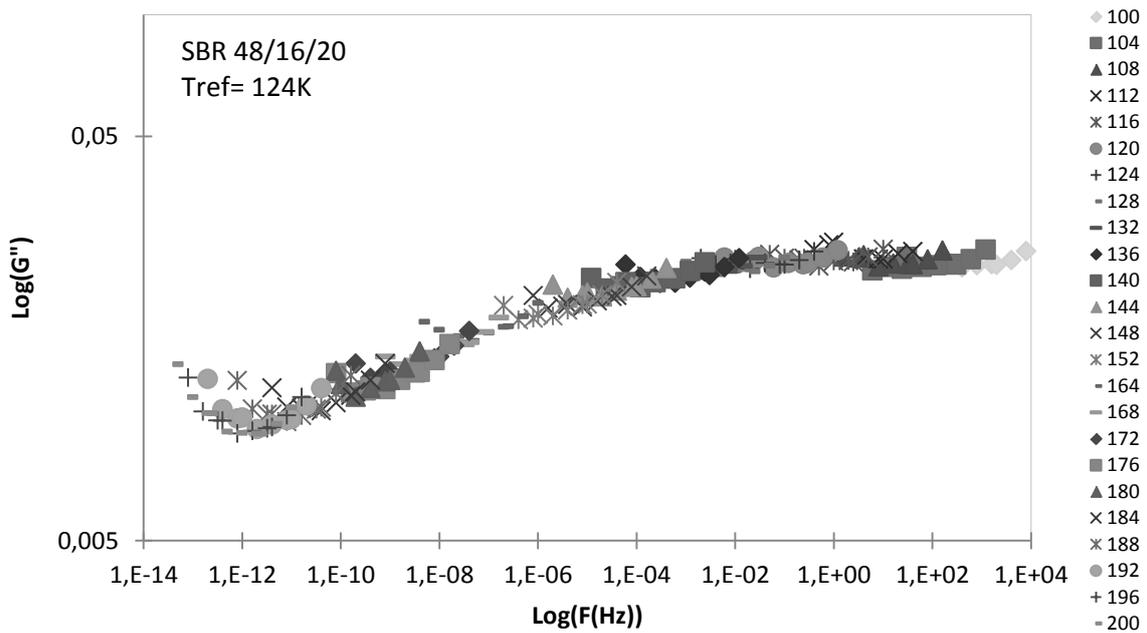


Figure 3: Courbe maitresse en module de perte pour le SBR 48/16/20. Tref= 124K.

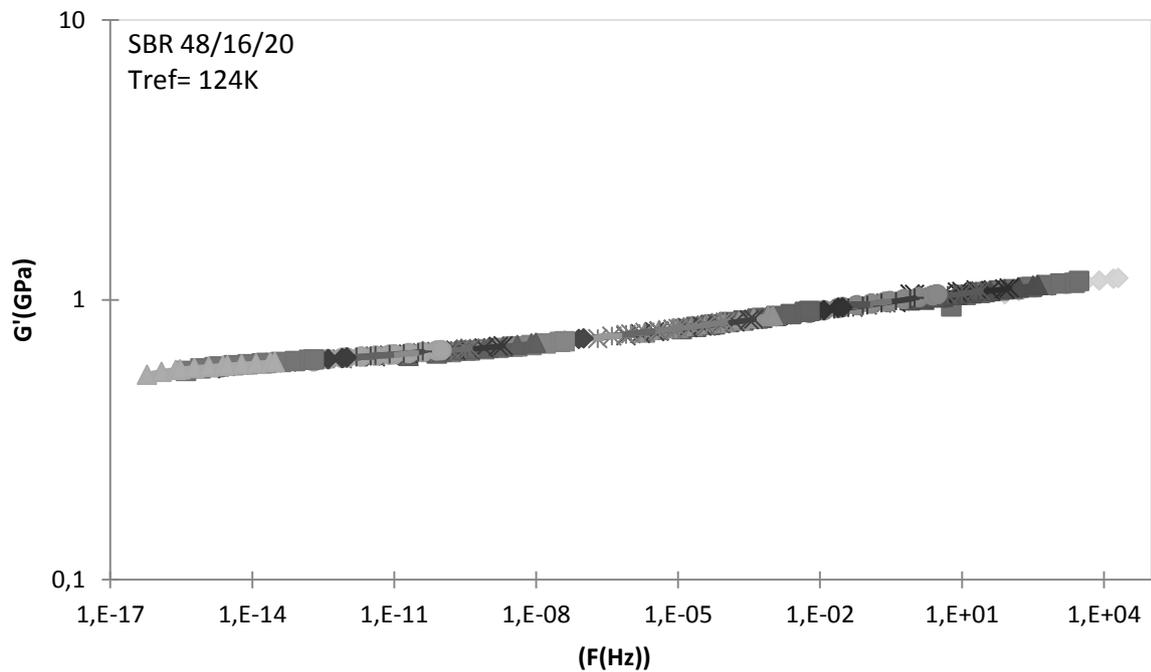


Figure 4: Courbe maitresse en module pour le SBR 48/16/20. Tref= 124K.

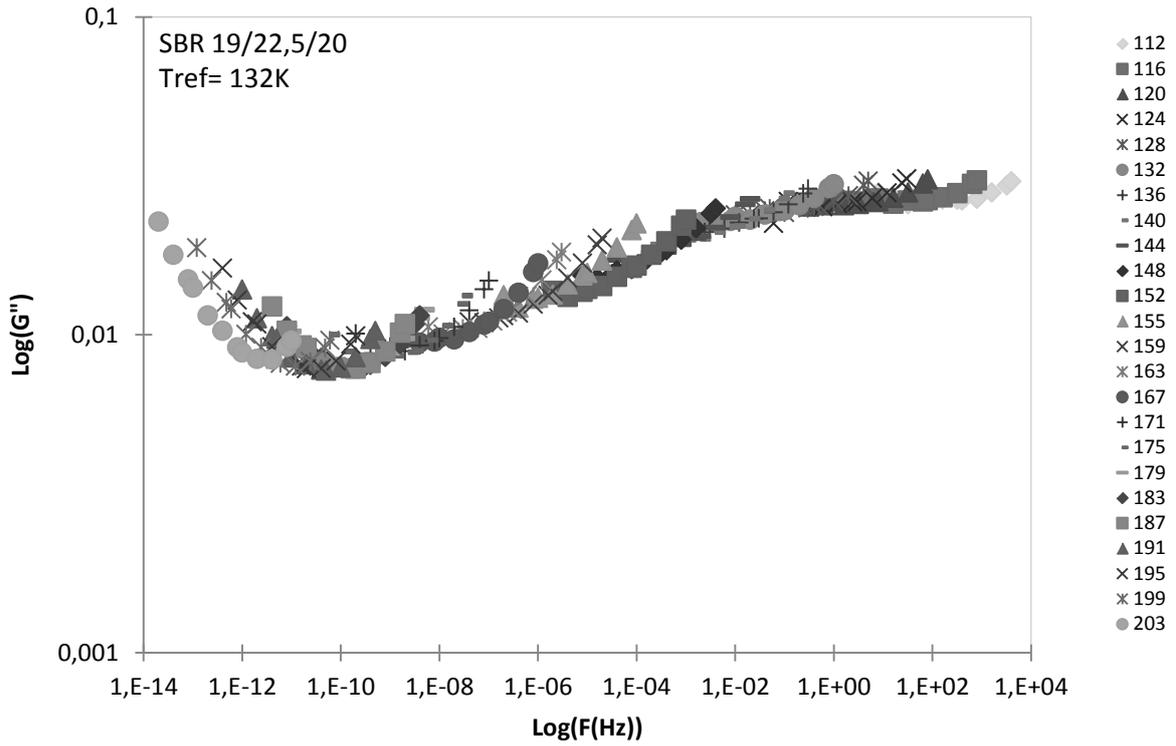


Figure 5: Courbe maitresse en module de perte pour le SBR 19/22,5/20. Tref= 132K.

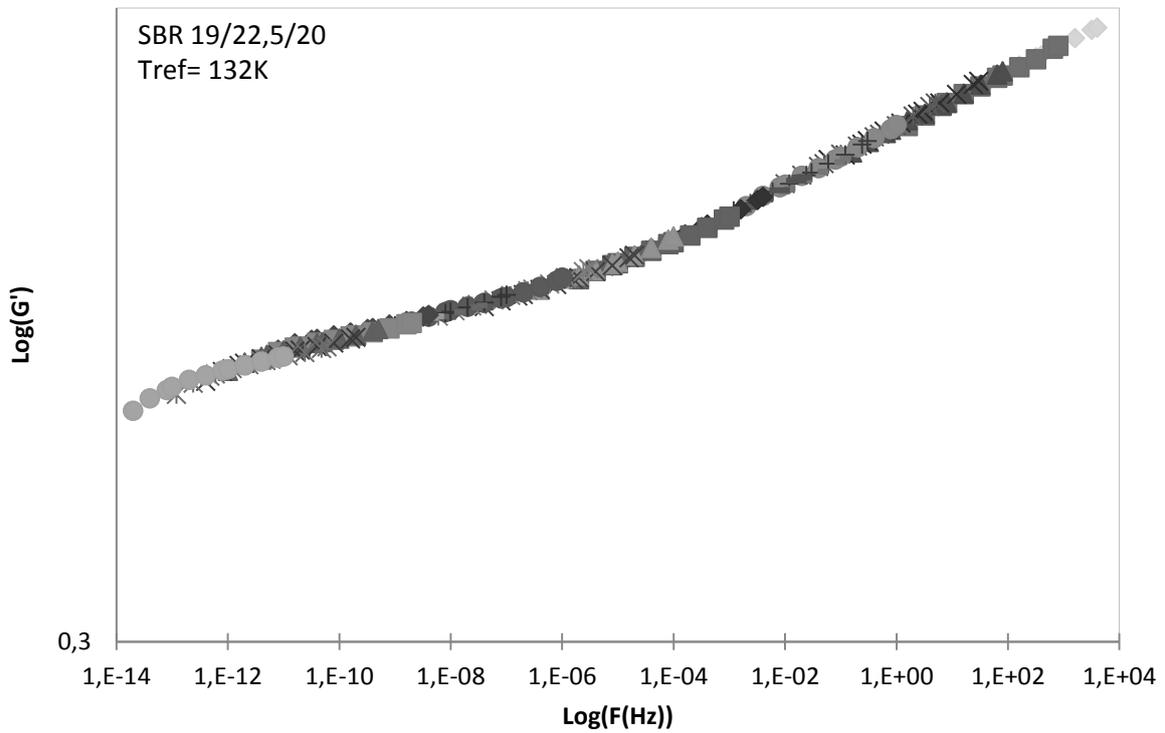


Figure 6: Courbe maitresse en module pour le SBR 19/22,5/20. Tref= 132K.

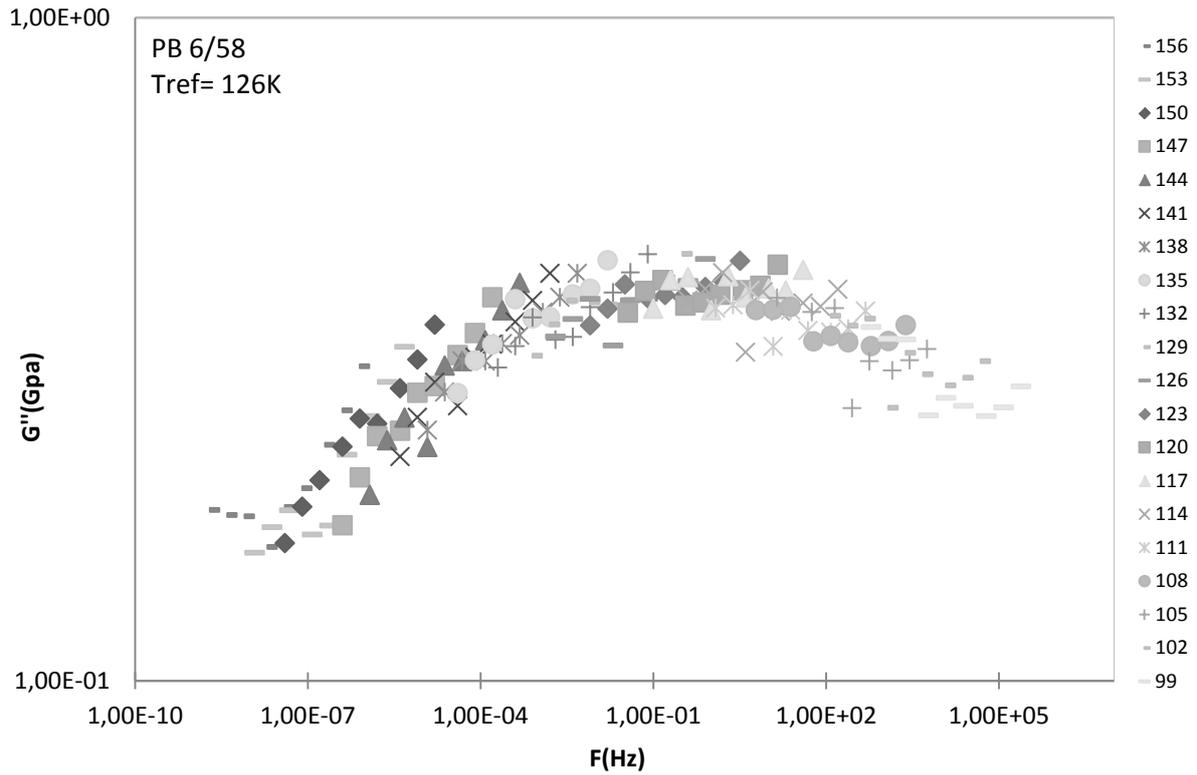


Figure 7: Courbe maitresse en module de perte pour le PB 6/58. Tref= 126K

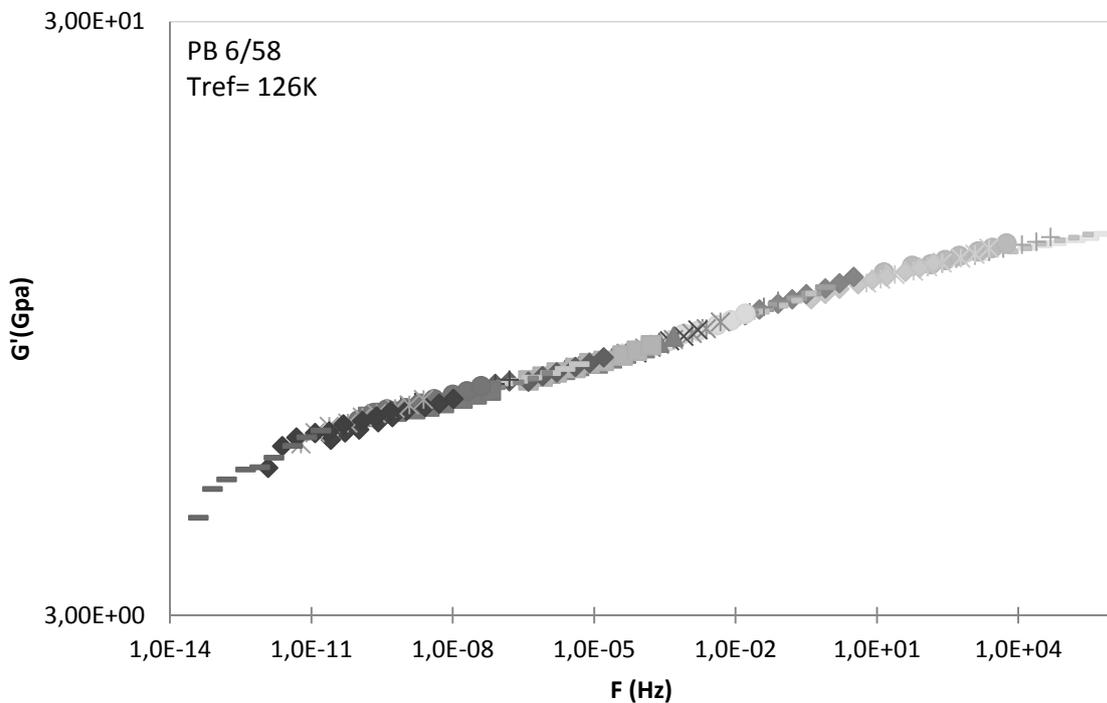


Figure 8: Courbe maitresse en module pour le PB 6/58. Tref= 126K

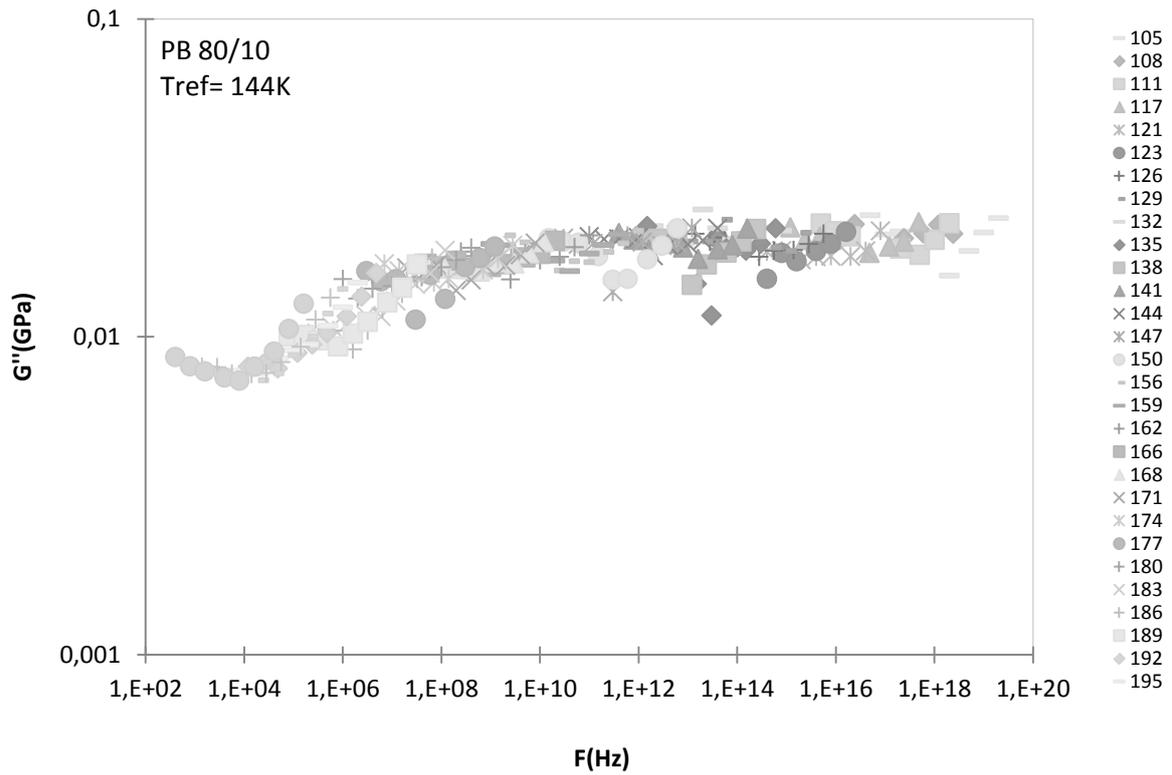


Figure 9: Courbe maitresse en module de pertes pour le PB 80/10. Tref= 144K

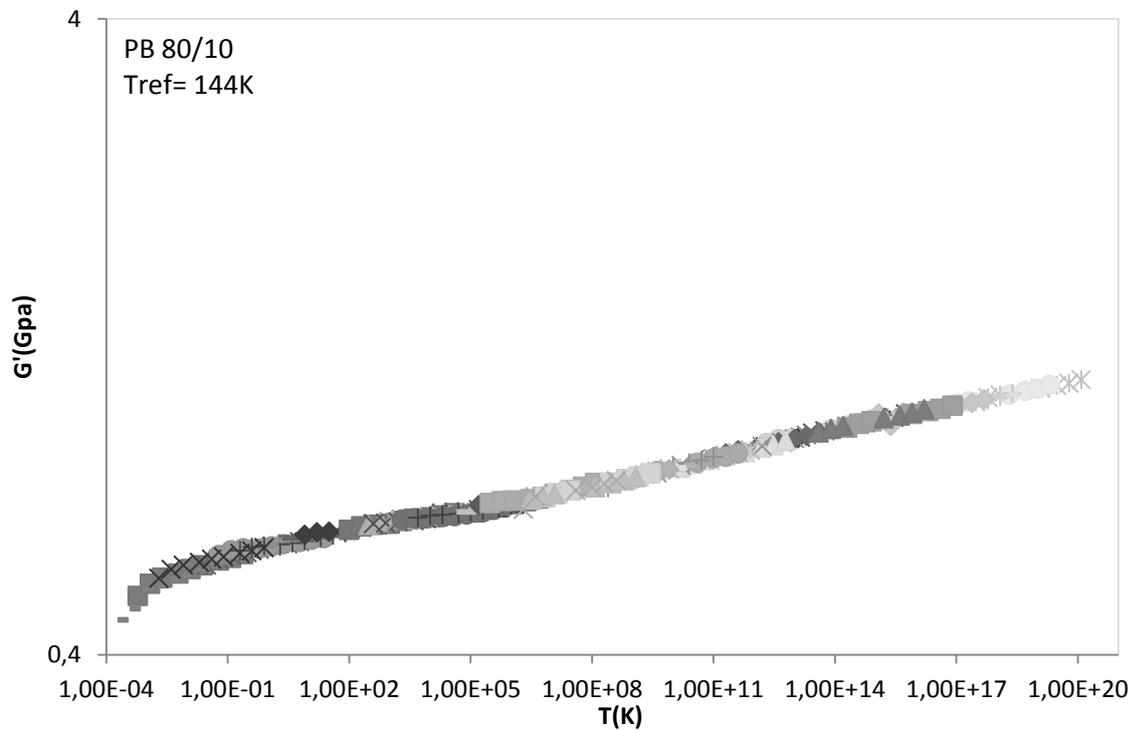


Figure 10: Courbe maitresse en module pour le PB 80/10. Tref= 144K

Isochrones diélectriques

Les courbes suivantes représentent la permittivité diélectrique imaginaire en fonction de la température pour différentes fréquences pour le SBR 20/27/13 et le SBR 48/16/20. Les résultats pour le SBR 19/22.5/20 sont donnés chapitre III (3.2.2). De la température du maximum de chacune de ces isochrones, sont déduits les temps de relaxations β diélectriques.

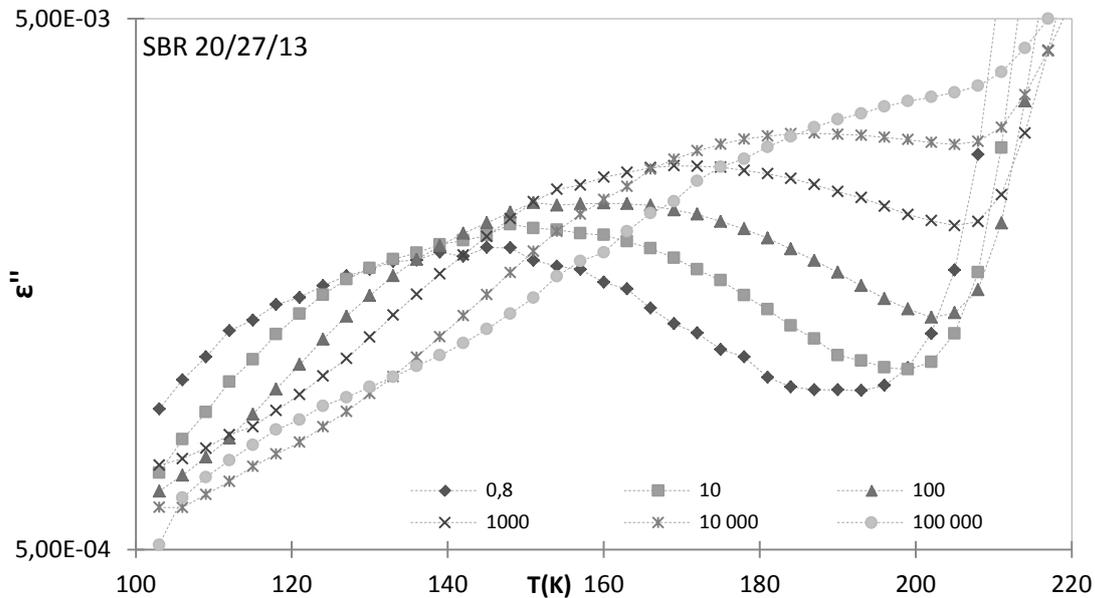


Figure 11: Permittivité diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences pour le SBR 20/27/13.

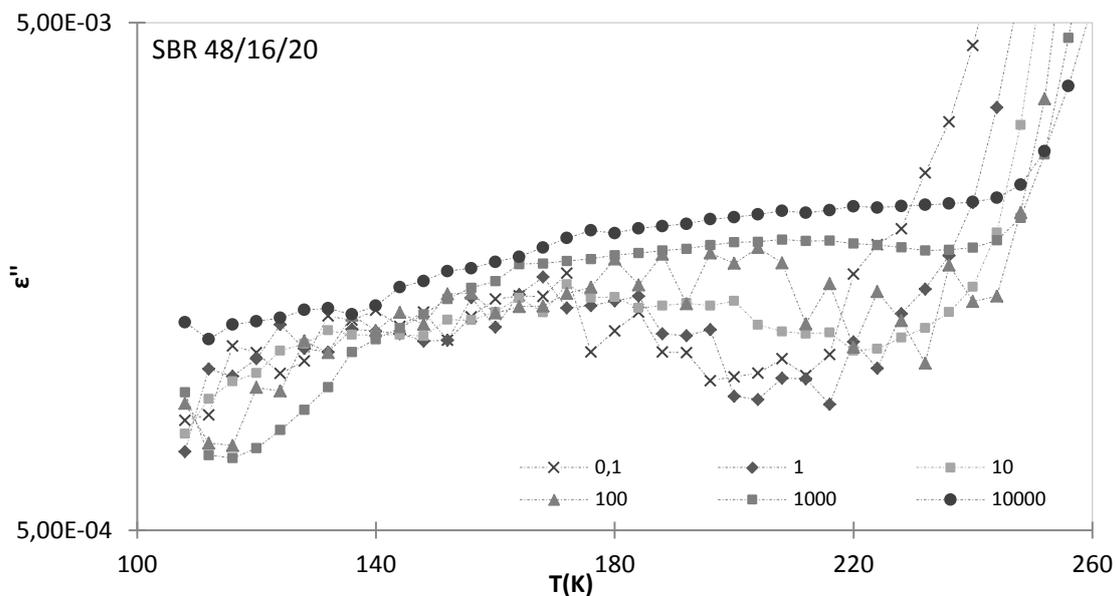


Figure 12: Permittivité diélectrique en fonction de la température pour différentes fréquences pour le SBR 48/16/20.

Déconvolution de la relaxation β en deux contributions

Les courbes suivantes représentent les isochrones à 0,1Hz, des relaxations β des matériaux de l'étude, obtenues en spectroscopie mécanique et déconvoluées à l'aide du logiciel Fit Peak. La déconvolution pour le PB 52/22 est donnée chapitre III (4)

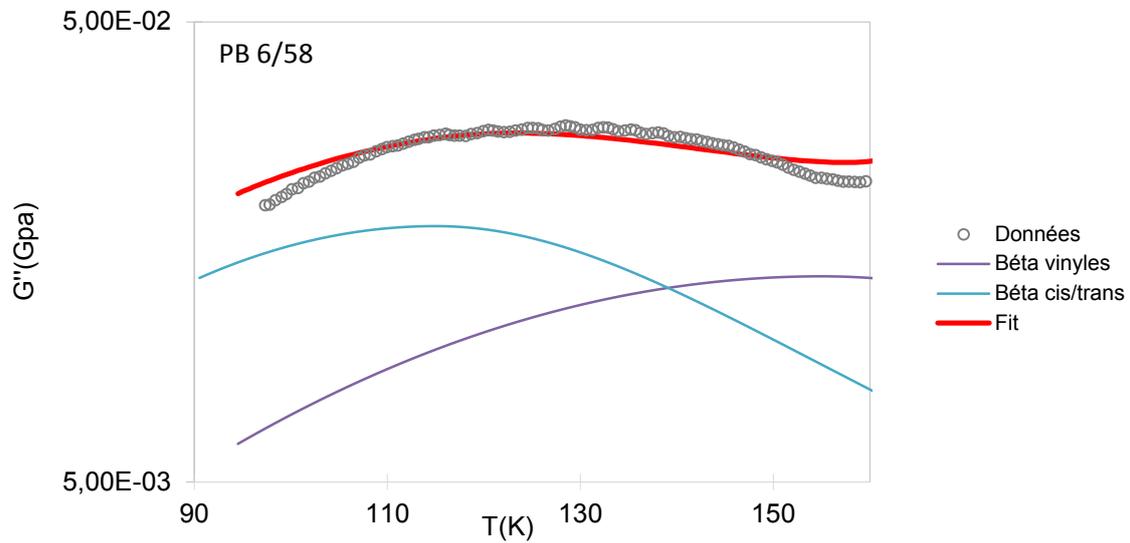


Figure 13: Déconvolution de la relaxation β du PB 6/58 en deux contributions.

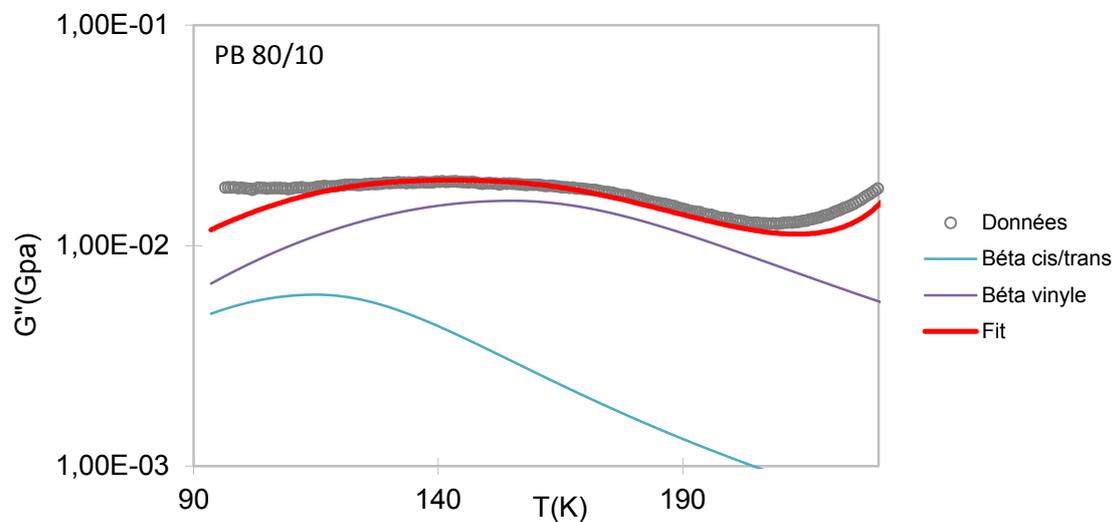


Figure 14: Déconvolution de la relaxation β du PB 80/10 en deux contributions.

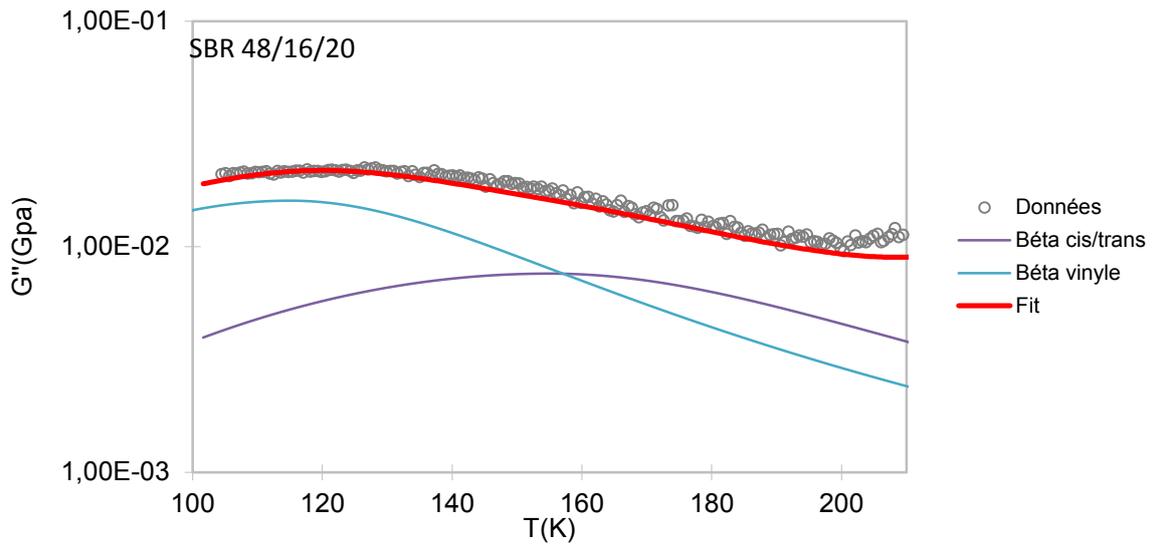


Figure 15: Déconvolution de la relaxation β du SBR 48/16/20 en deux contributions.

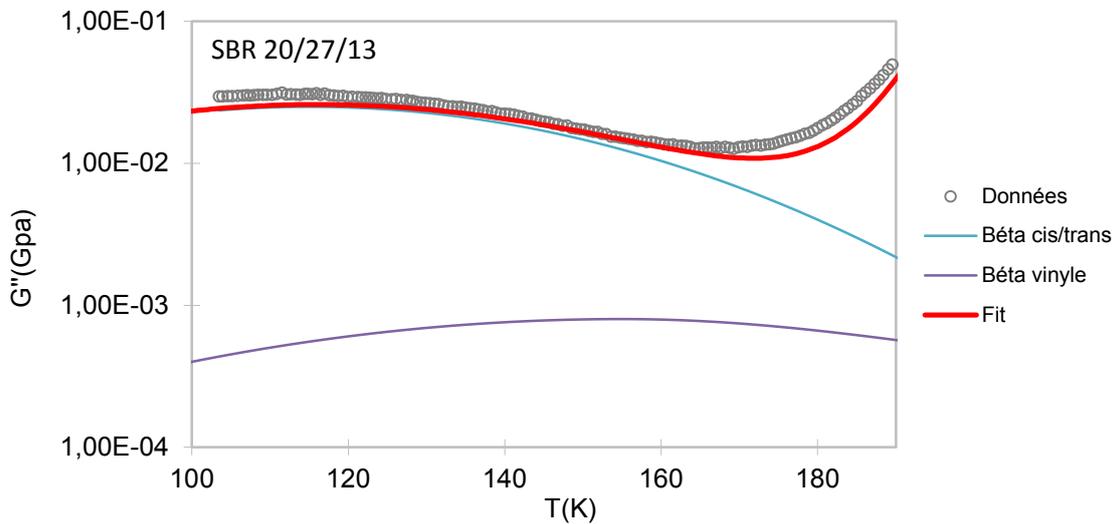


Figure 16: Déconvolution de la relaxation β du SBR 20/27/13 en deux contributions.

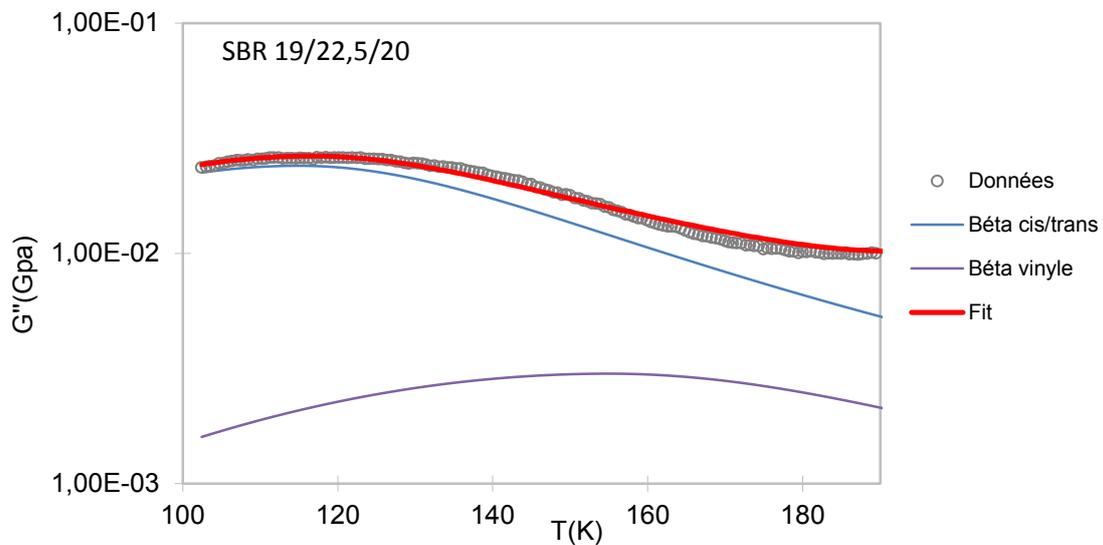


Figure 17: Déconvolution de la relaxation β du SBR 19/22,5/20 en deux contributions.

Application du modèle aux isochrones mécaniques à 0,002Hz.

Les courbes suivantes représentent les isochrones mécaniques à 0,002Hz des relaxations β des matériaux de l'étude ajustées à l'aide du modèle développé chapitre III (4).

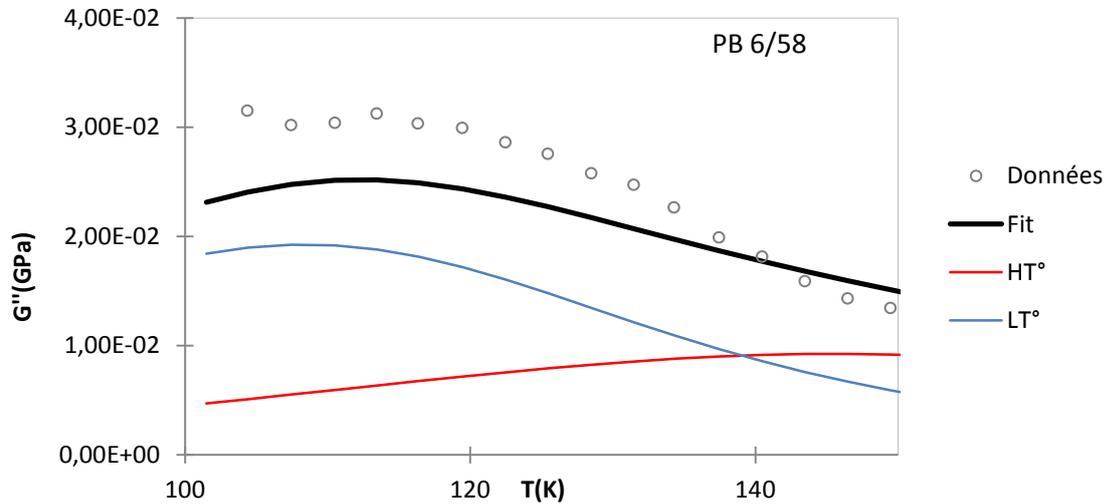


Figure 18: Ajustement des courbes isochrones 0,002 Hz en module de perte pour le PB 6/58.

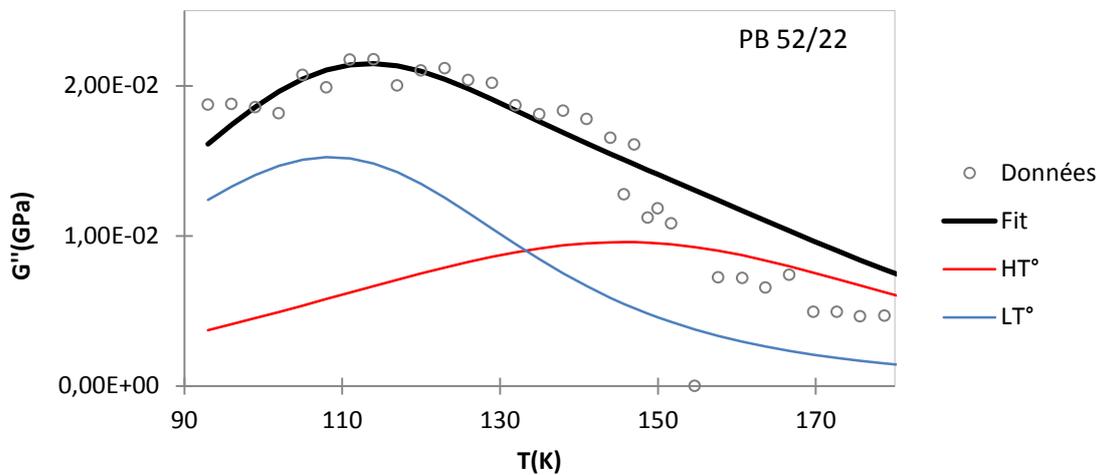


Figure 19: Ajustement des courbes isochrones 0,002 Hz en module de perte pour le PB 52/22.

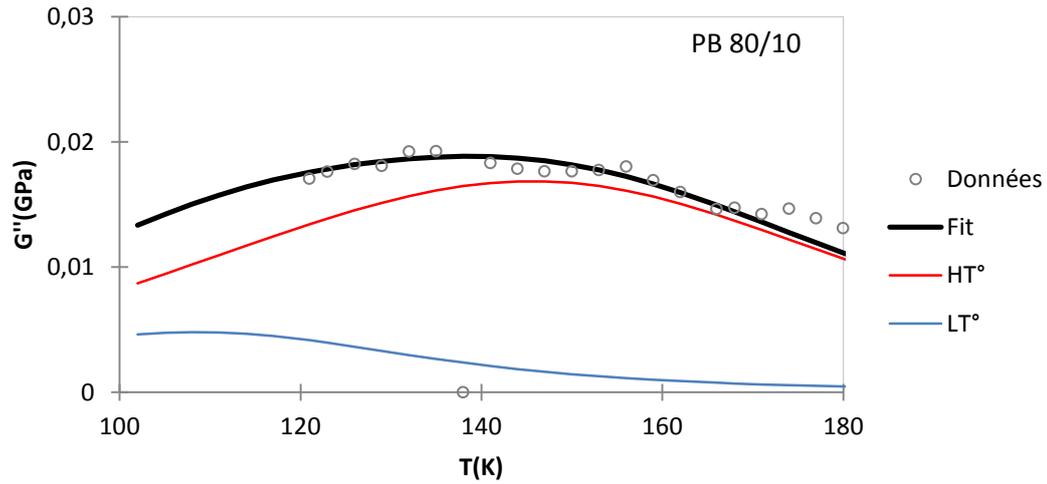


Figure 20: Ajustement des courbes isochrones 0,002 Hz en module de perte pour le PB 80/10.

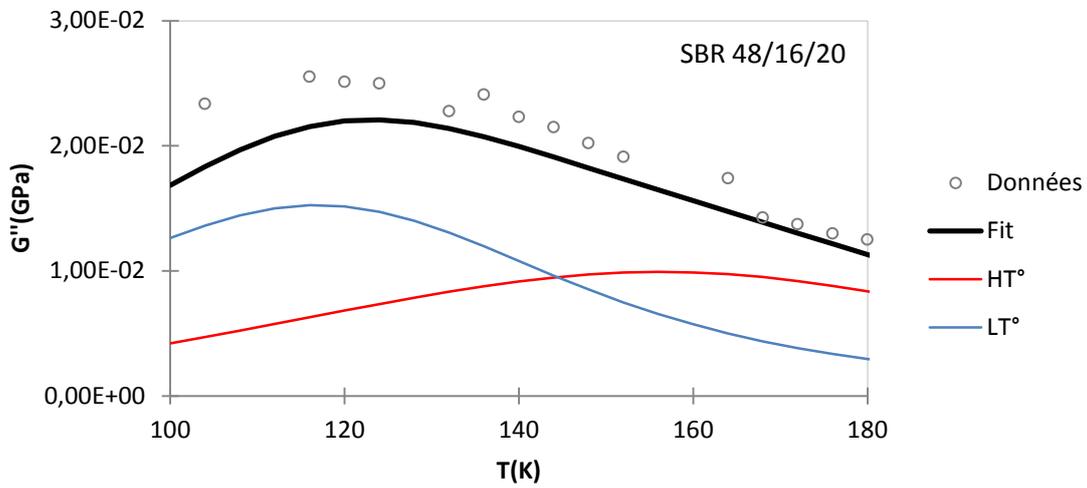


Figure 21: Ajustement des courbes isochrones 0,002 Hz en module de perte pour le SBR 48/16/20.

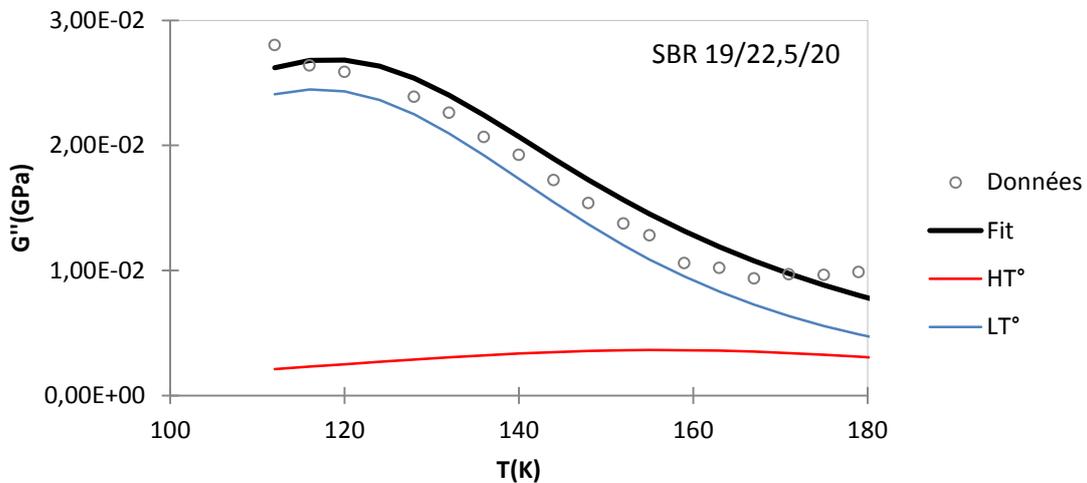


Figure 22: Ajustement des courbes isochrones 0,002 Hz en module de perte pour le SBR 19/22,5/20.

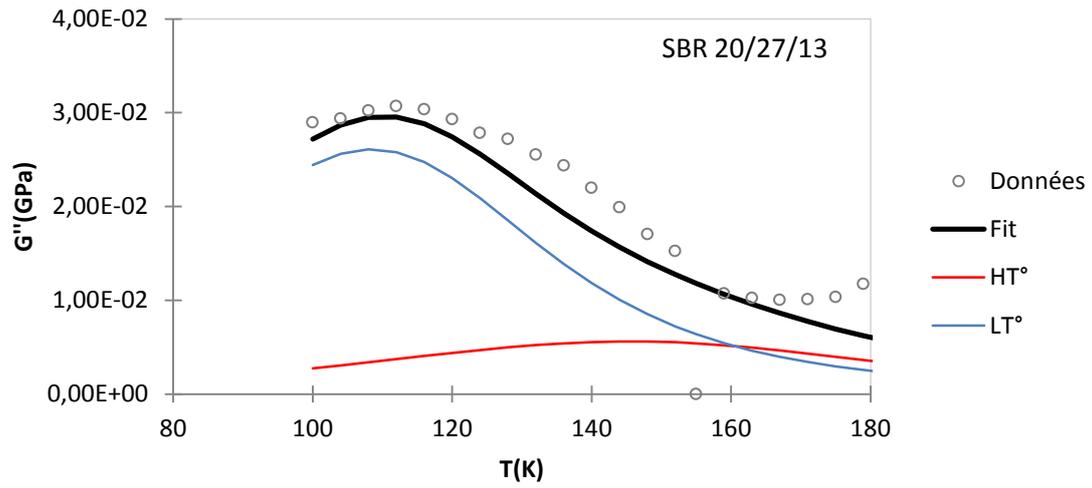


Figure 23: Ajustement des courbes isochrones 0,002 Hz en module de perte pour le SBR 20/27/13.

CHAPITRE IV :

Effet de la microstructure sur les relaxations α des PB et SBR

Les résultats présentés ici concernent la relaxation β étudiée en spectroscopie mécanique et diélectrique pour les différentes microstructures chimique présentées précédemment. Nous regarderons aussi le devenir des temps de relaxations α et β lorsqu'ils se « rencontrent » dans la zone de jonction α / β , à haute température.

Sommaire

1	Introduction.....	126
2	Analyse en spectroscopie mécanique.....	126
2.1	Résultats expérimentaux.....	126
2.1.1	Mesures isochrones	126
2.1.2	Mesures isothermes.....	132
2.2	Etude de la jonction α/β en mécanique.....	139
2.2.1	Modèle de Perez et état iso-configurationnel	139
2.2.2	Temps de relaxation α et β haute température	140
2.3	Conclusion	143
3	Etude en spectroscopie diélectrique et comparaison avec la mécanique	144
3.1	Mesures isochrones.....	144
3.2	Temps de relaxation	147
3.3	Traitement des courbes isothermes en diélectrique	150
3.3.1	Comparaison des temps de relaxations mécaniques et diélectriques	154
4	Conclusion	156

1 Introduction

Le chapitre précédent était consacré à l'étude des relaxations β : leur origine et l'effet de la microstructure chimique sur la mobilité à petite échelle. Nous allons à présent nous intéresser à l'impact de la modification de la microstructure chimique sur la relaxation principale α . Nous verrons comment la position en température de cette relaxation est dépendante de la température de transition vitreuse des matériaux. Puis, une analyse de l'état iso-configurationnel à l'aide du modèle de Perez, décrit dans le chapitre I, permettra d'étudier la zone de jonction α/β . Enfin nous comparerons les relaxations principales mécanique et diélectrique, qui, à la différence des relaxations β , présentent deux comportements quelque peu différents.

Nous rappelons que nos matériaux sont nommées SBR $x/y/z$ et PB x/y ; x faisant référence au taux de de vinyle, y au taux de 1,4 *cis* et z , dans le cas des SBR, au taux de styrène.

2 Analyse en spectroscopie mécanique

2.1 Résultats expérimentaux

2.1.1 Mesures isochrones

Les graphes ci-dessous montrent le module et l'angle de perte Figure 2-1 et

Figure 2-2 en fonction de la température pour le PB 6/58, PB 52/22 et PB 80/10. Comme nous l'avons déjà vu, les matériaux étudiés présentent deux relaxations distinctes : une relaxation basse température (β) étudiée précédemment et une relaxation à plus haute température (α).

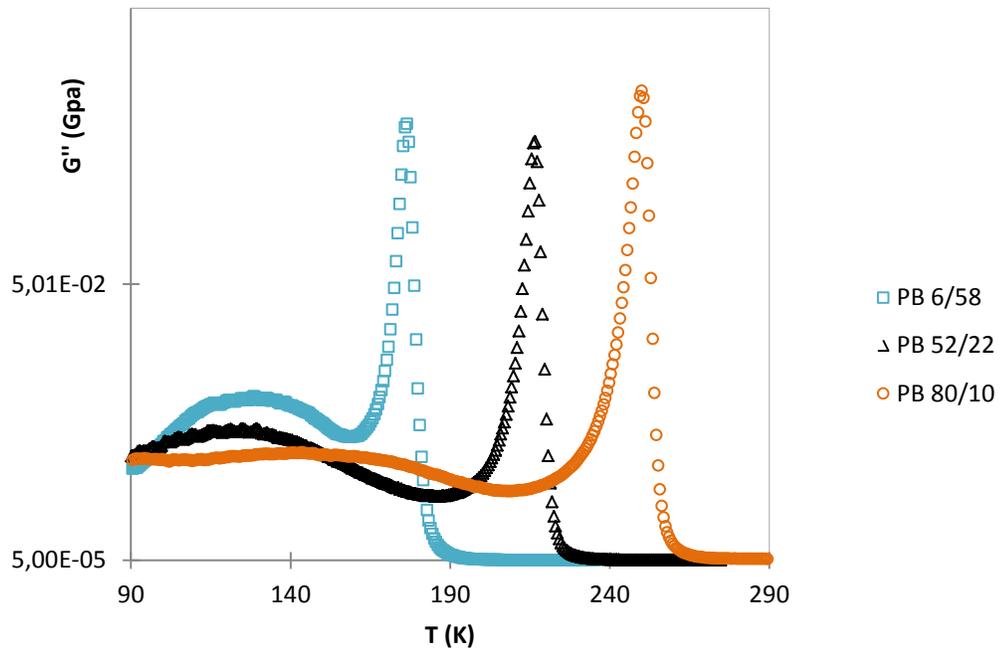


Figure 2-1: Module de perte en fonction de la température en spectroscopie mécanique à 0,1 Hz pour les PB de cette étude.

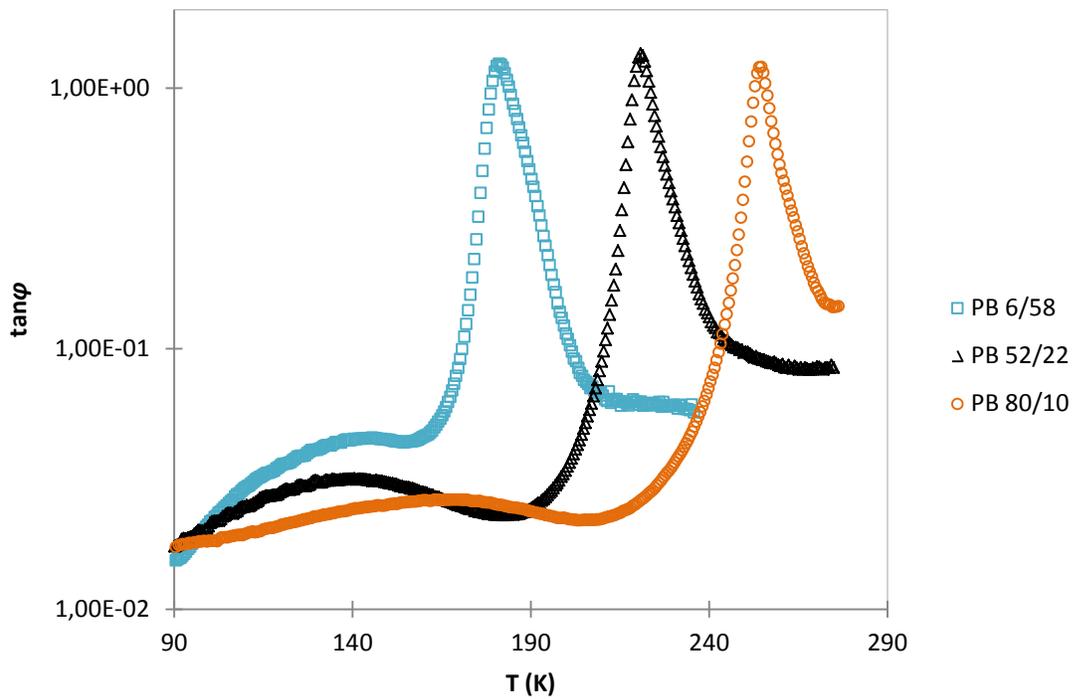


Figure 2-2: Angle de perte en fonction de la température en spectroscopie mécanique à 0,1 Hz pour les PB de cette étude.

Nous avons reporté dans le Tableau 2-1 la température T_α au maximum du pic de dissipation en G'' pour chaque matrice PB, ainsi que leur température de transition vitreuse (T_g). T_α et T_g sont très proches. Ceci n'est valable que pour les courbes en module de perte (G'') en spectroscopie mécanique à 0,1Hz. La hauteur des pics de dissipation de la relaxation principale est quasiment identique pour les trois PB (0,079 pour 6/58 ; 0,075 pour 52/22 et 0,085 pour 80/10).

Tableau 2-1: Position des pics de relaxation α et T_g DSC des PB.

Matrices	T_α (K)	T_g (K)
6/58	176	177
52/22	216	217
80/10	250	251

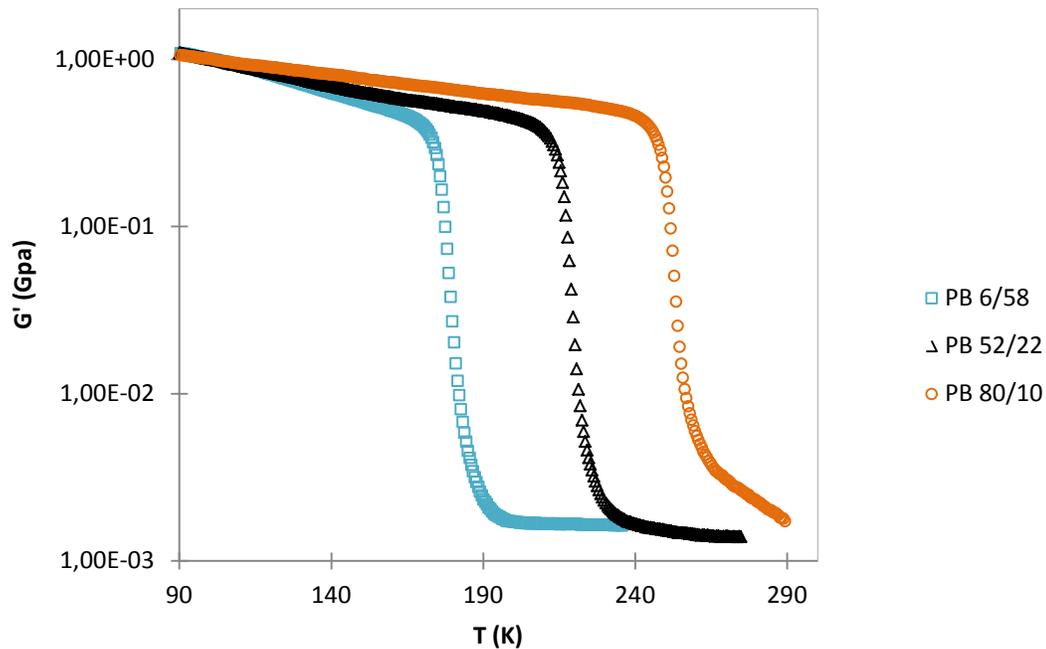


Figure 2-3 : Module en fonction de la température en spectroscopie mécanique à 0,1 Hz pour les PB de cette étude.

Parce que l'incertitude sur le module de cisaillement est élevée (voir chapitre II (2.2)) et parce que l'on sait que, pour des températures inférieures à T_g , ces modules varient de manière négligeable d'un matériau de cette étude à l'autre, les courbes sont normalisées à $G'=1\text{GPa}$ pour $T=100\text{K}$. La chute de module à $T=T_\alpha$ est de 3 décades environ pour les trois matériaux. Le PB 80/10 présente une seconde chute de module après T_α qui sera étudiée dans le chapitre VII. Pour le PB 52/22 et le PB 6/58, le module sur le plateau caoutchoutique est de $1,5 \cdot 10^{-3}$ GPa environ. Il est toutefois difficile de savoir précisément ($\pm 0,5$ MPa) la valeur du module à haute température car les limites en mesure du couple du pendule de torsion sont atteintes.

Pour les SBR, comme pour les PB, on commence par effectuer une isochrone à 0,1Hz, afin d'avoir le profil mécanique des matériaux sur la gamme de température étudiée Figure 2-4 ; Figure 2-5 et Figure 2-6. Ceux-ci présentent deux ou trois relaxations: la relaxation β à basse température, la relaxation principale pour une température proche de T_g et, dans le cas du SBR 19/22,5/20, une relaxation haute température qui fera l'objet du chapitres VI. Les températures T_α et les $T_{g\text{ DSC}}$ sont répertoriées dans le Tableau 2-4. A la différence des PB, on note un écart entre les valeurs de $T_{g\text{ DSC}}$ et du maximum de la relaxation α du polymère. Cet écart varie entre 3 et 9K. Il s'explique sans doute par le fait que le domaine de transition vitreuse est plus large dans le cas des SBR, ce qui rend la détermination de la T_g en DSC très dépendante de la méthodologie utilisée sur les thermogrammes.

La mesure de T_α , température du pic de G'' n'est pas de même nature que celle de T_g déterminée en DSC. T_α dépend de la fréquence de mesure, et dans une moindre mesure de la hauteur du plateau caoutchoutique. Par ailleurs, la vitesse de balayage en température affecte la mesure de T_g et de T_α , et celles -ci dépendent aussi du signe de variation de la température (montée ou descente). On peut seulement remarquer qu'on trouve en général un assez bon accord entre ces deux mesures lorsque la fréquence d'analyse pour T_α est de l'ordre de 0.1 Hz. La préférence donnée souvent à la mesure de T_α comme " $T_{g(\text{DMA})}$ ", ce qui n'a pas de sens physique, vient de la bien plus grande sensibilité de la technique comparée à la DSC pour détecter la transition vitreuse.

Tableau 2-2 : Position des pics de relaxation α et α' et T_{gDSC} des SBR.

Matrices	T_{α} (K) ($\pm 2K$)	T_{gDSC} (K)
20/27/13	219	208
19/22.5/20	231	225
48/16/20	251	248

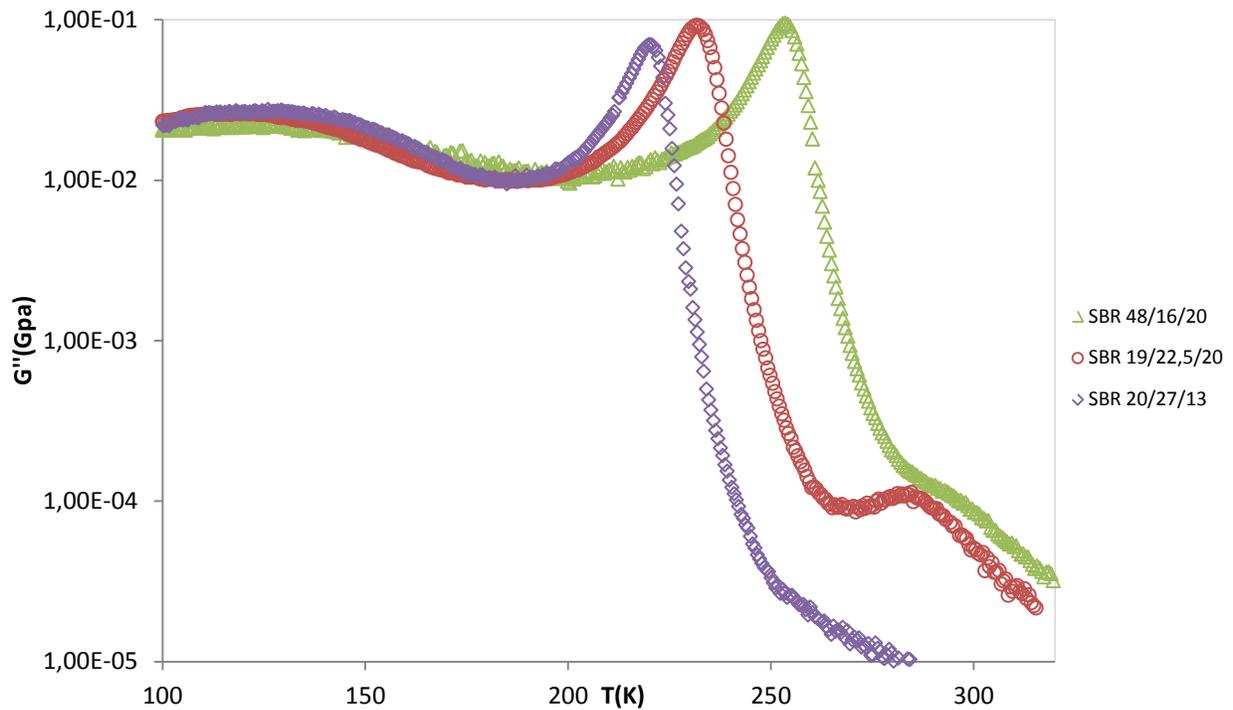


Figure 2-4 : Module de perte en fonction de la température en spectroscopie mécanique à 0,1 Hz pour les SBR de cette étude.

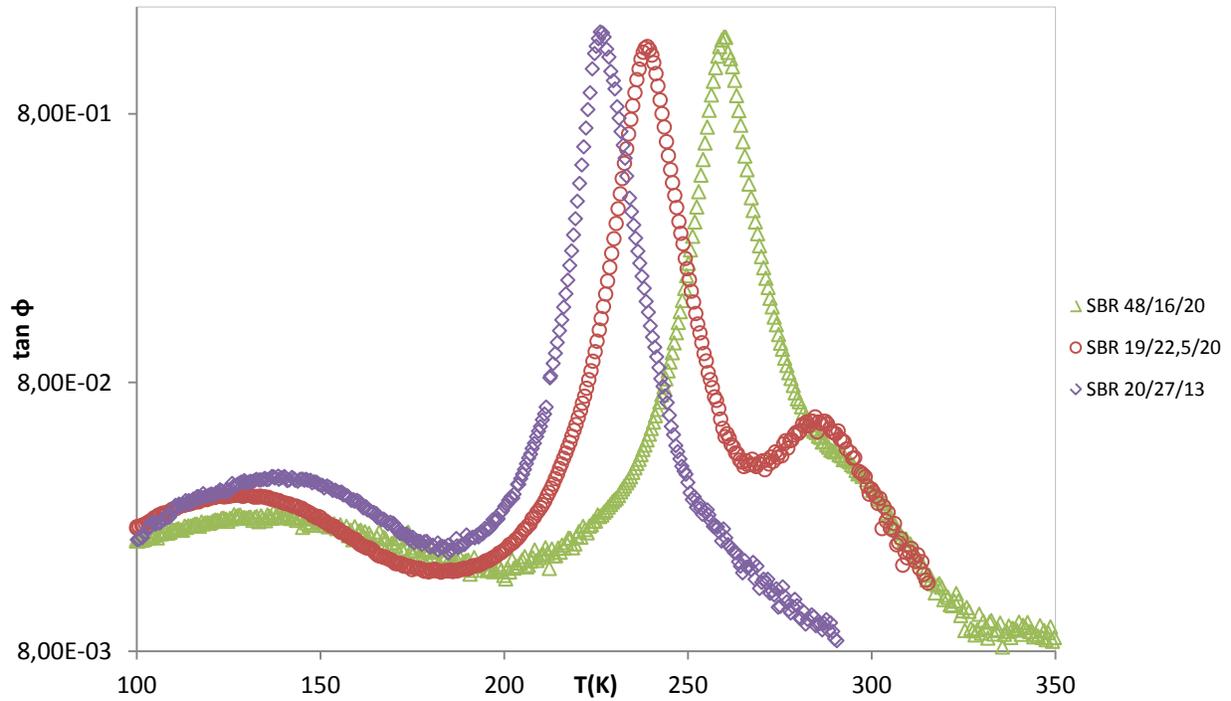


Figure 2-5: Angle de perte en fonction de la température en spectroscopie mécanique à 0,1 Hz pour les PB de cette étude.

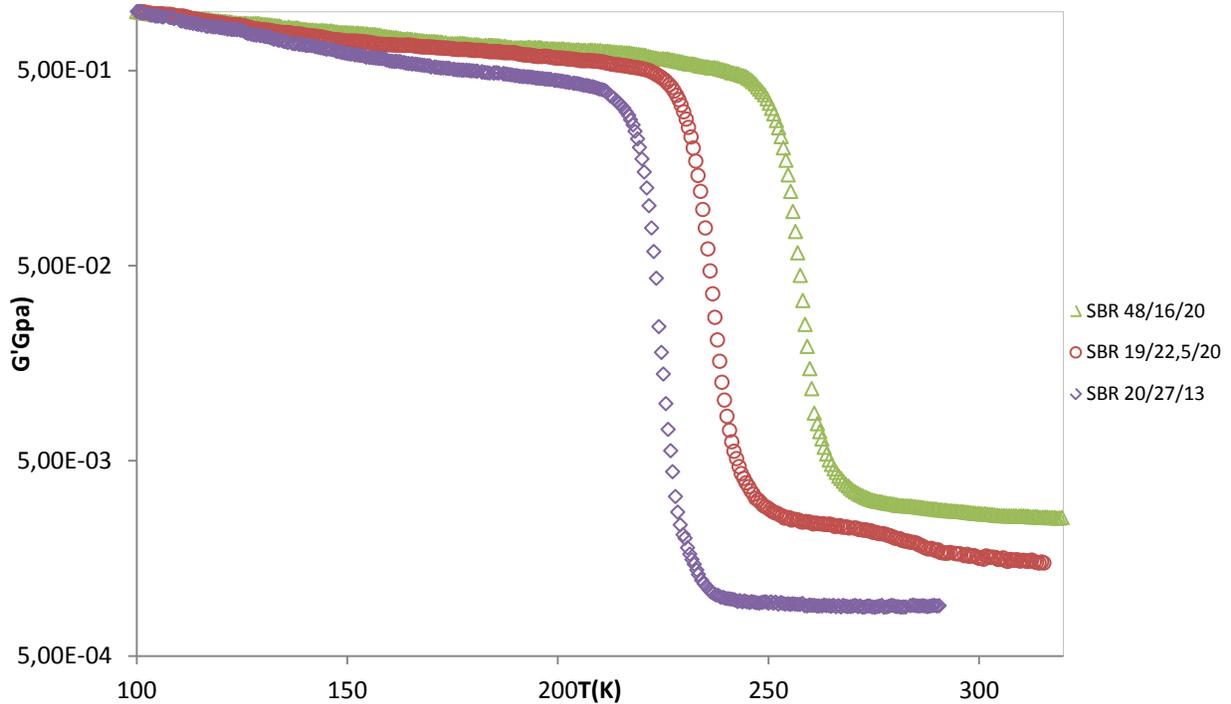


Figure 2-6: Module en fonction de la température en spectroscopie mécanique à 0,1 Hz pour les PB de cette étude.

2.1.2 Mesures isothermes

2.1.2.1 Construction et ajustement des courbes maitresses

La relaxation α de tous les matériaux est caractérisée en fréquence et en température (balayage F/T) à l'aide de la machine de traction-compression (MDCC2). La courbe suivante représente le module de perte en fonction de la fréquence pour différentes températures de part et d'autre de la chute de module pour le SBR 48/16/20 (Figure 2-7). La hauteur des pics de relaxation n'augmente que très légèrement avec la température. Il est possible d'appliquer le principe de superposition (en supposant la simplicité thermo-rhéologique des matériaux) et d'obtenir les courbes maitresses présentées ci-dessous, à une température de référence (T_{ref}) proche de T_g .

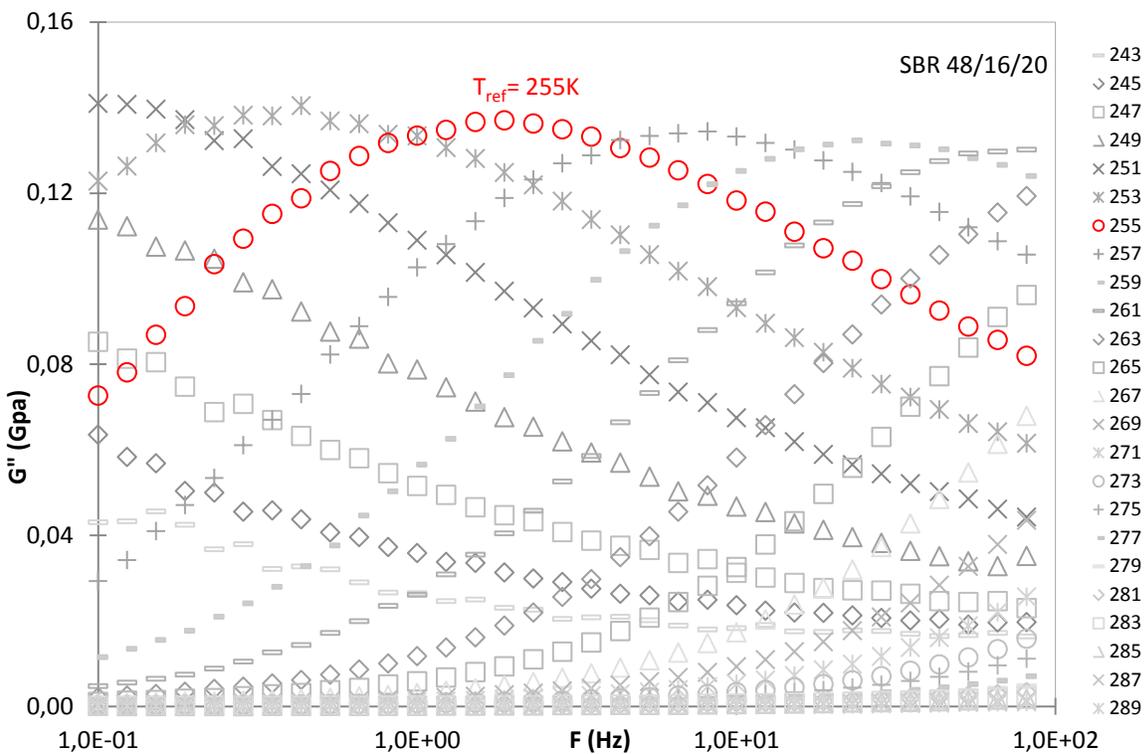


Figure 2-7: Module de perte du SBR 48/16/20 en fonction de la fréquence pour différentes températures. $T_{ref} = 255K$.

En appliquant les facteurs de décalages (a_T) aux isothermes en G' et G'' , on obtient les courbes maitresses suivantes (Figure 2-9 et Figure 2-8). Ces courbes sont ajustées par le modèle bi-parabolique (BP) :

$$G(\omega) = G_r + \frac{G_{nr} - G_r}{(1 + (i\omega\tau)^{-\chi} + Q(i\omega\tau)^{-\chi'})} \quad (2.1.1)$$

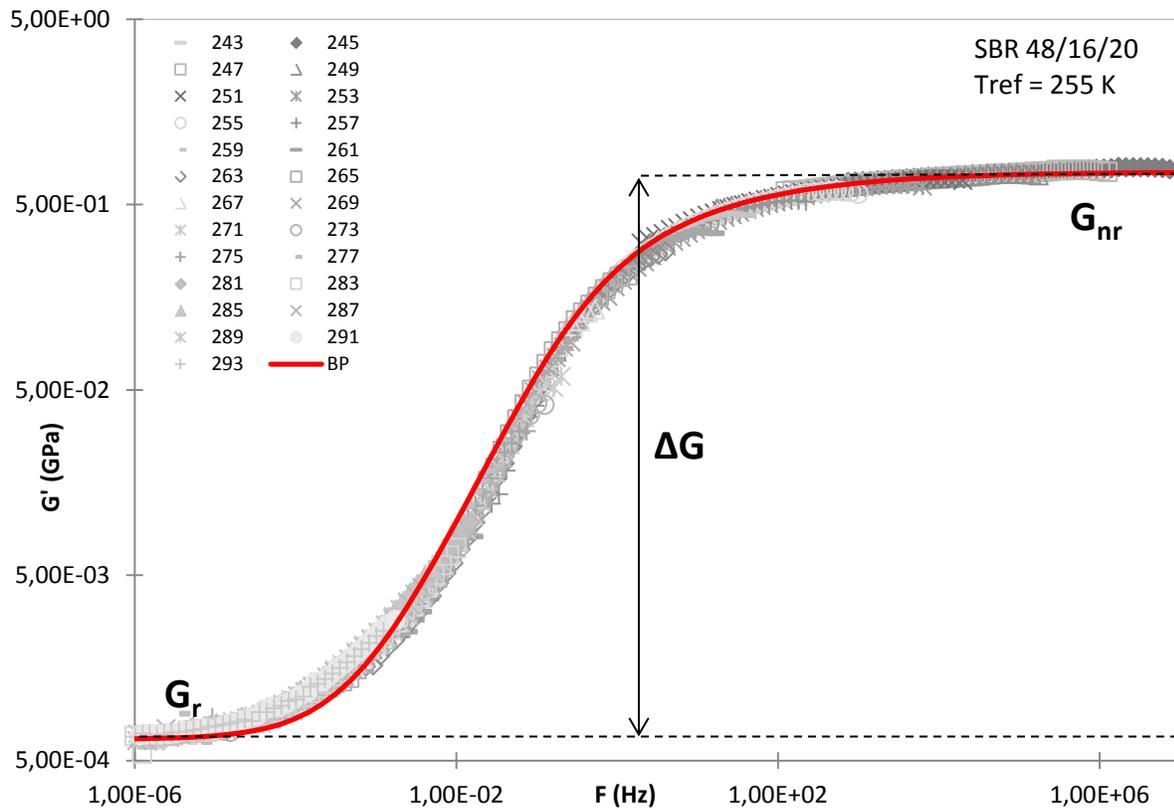


Figure 2-8: Courbe maitresse en module pour le SBR 48/16/20. Ajustement par la modèle BP.

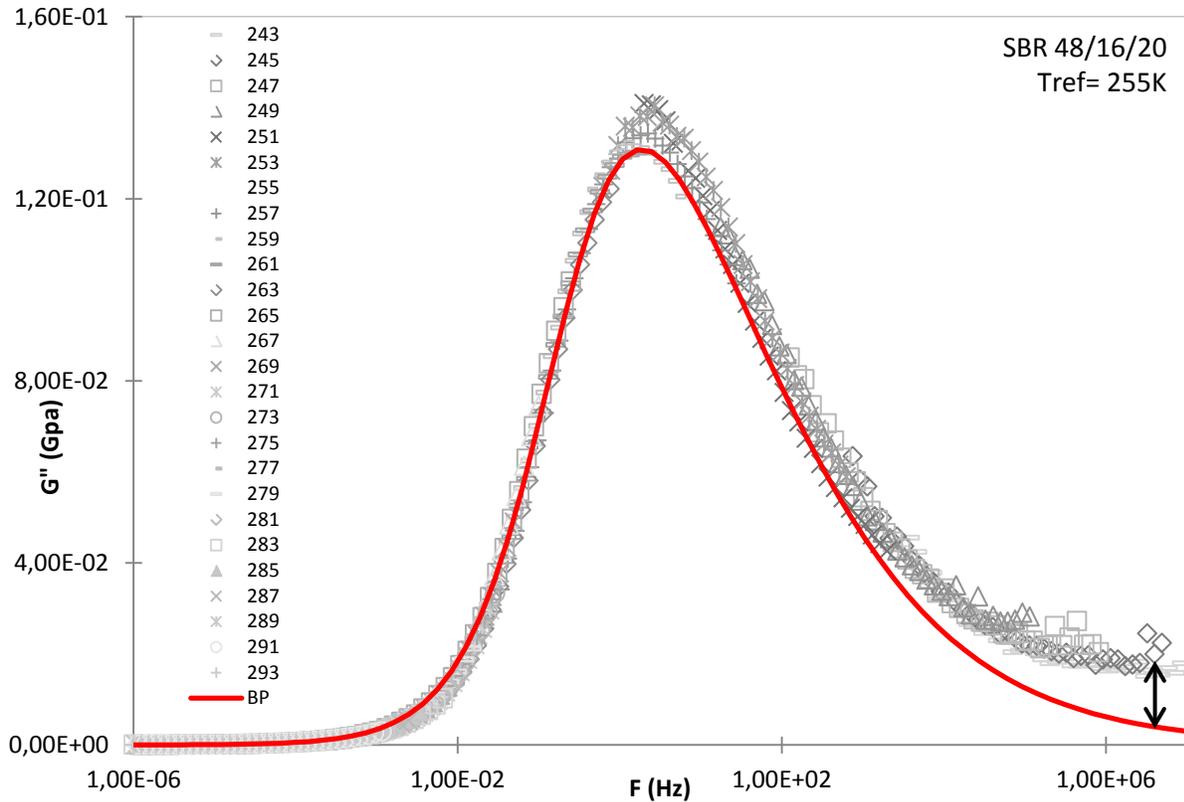


Figure 2-9: Courbe maitresse en module de perte pour le SBR 48/16/20. Ajustement par le modèle BP.

Les coefficients du modèle utilisés pour ajuster les courbes précédentes, sont donnés dans le Tableau 2-3 suivant :

Tableau 2-3: paramètres d'ajustement du modèle bi-parabolique pour le SBR 48/16/20.

Q	G_r	G_{nr}	$\Delta G = G_{nr} - G_r$	χ	χ'
0,3	6,50E-04	7,50E-01	7,49E-01	0,32	0,8

L'ajustement est plus satisfaisant à basse fréquence qu'à haute fréquence (Figure 2-9). L'écart visible sur la courbe en module de perte entre l'ajustement et les valeurs expérimentales est d'autant plus grand que la Tg du polymère est basse, donc que la relaxation β est proche de la relaxation principale (cf. Annexes). On peut donc en déduire que cet écart provient de la manifestation de la relaxation secondaire. Le paramètre Q est constant et égal à 0,3 pour tous

les matériaux ; cette valeur a été utilisée pour d'autres polymères¹. Le paramètre χ' varie entre 0,75 et 0,85 ; le paramètre d'ordre χ est donné dans le Tableau 2-7, sa valeur varie autour de 0,3.

2.1.2.2 Ajustement de l'évolution des temps de relaxation : loi VFT

Du tracé de ces courbes maitresses on peut déduire l'évolution des temps de relaxation avec la température (Figure 2-10). Une rupture de pente est visible pour des temps de l'ordre de 10^4 s, la température associée sera notée $T(10^4\text{s})$. Pour des températures inférieures à $T(10^4\text{s})$ (10^4 s), les temps α suivent une loi du type VFT :

$$\tau_\alpha = \tau_{0\alpha} \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.1.2)$$

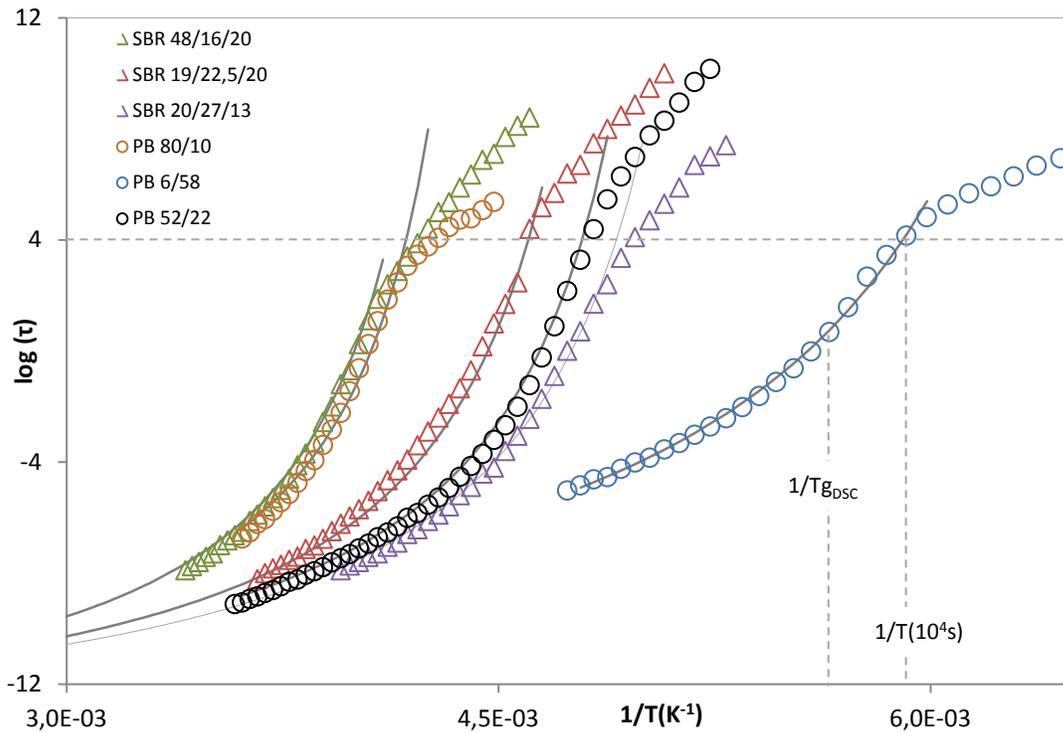


Figure 2-10: Evolution des temps de relaxation α avec l'inverse de la température pour PB et SBR.

Les temps semblent tous converger vers le même point. L'ajustement par la loi VFT nous le confirme (Tableau 2-4) : Les τ_0 sont tous compris entre 5.10^{-12} et 3.10^{-13} s. La position de ces temps dépend de la Tg des polymères : T_0 est égale à Tg-30K environ. B correspond à la pente:

plus celui-ci est fort, plus la courbe a une pente faible. Pour nos matériaux, le paramètre B est compris entre 800 et 1000.

Tableau 2-4: Paramètres de fit par VFT pour la relaxation α des PB et SBR.

	B	T₀	τ_0
PB 6/58	1000	143	5.10^{-12}
PB 52/22	800	188	2.10^{-13}
PB 80/10	850	217	3.10^{-13}
SBR 48/16/20	900	220	1.10^{-13}
SBR 19/22,5/20	870	195	1.10^{-13}
SBR 20/27/13	850	182	1.10^{-13}

Pour des températures de relaxation supérieures à T correspondant à $\tau=10^4$ s, on retrouve un comportement Arrhenien. L'énergie d'activation de cette partie est très levée ($E_{a\alpha(iso)} > 200\text{kJ.mol}^{-1}$) et correspond à un état iso-configurationnel. Dans le cas du PB 6/58 on a $E_{a\alpha(iso)} = 86 \text{ kJ.mol}^{-1}$, donc une valeur proche de celles des énergies d'activation des relaxations β haute température. Nous rappelons que pour ce matériau, aucune énergie d'activation de la relaxation β ($E_{a\beta HT^o}$) n'avait pu être déterminée car dans cette zone de température, la relaxation principale et la relaxation secondaire se superposent (cf. chapitre III). Il est donc probable que la signature de la relaxation β masque le comportement iso-configurationnel.

Il est intéressant de noter que, dans notre cas, le changement de comportement des temps de relaxation α ne se produit pas pour $T=T_{gDSC}$, mais pour des températures inférieures (Tableau 2-5). Ceci s'explique par la différence des temps d'expérience : en DSC, la montée en température est de 10 K.min^{-1} , le temps pour parcourir la zone de transition vitreuse (d'une largeur d'environ 20K) est donc de 2 minutes. En DMA, on balaye, sur plusieurs fréquences, une même température, le temps pour parcourir la zone de Tg est de 100 minutes, soit 50 fois plus long qu'en DSC. Ce temps permet aux matériaux d'atteindre leur état d'équilibre thermodynamique à des températures plus faible qu'en DSC (du fait du phénomène de relaxation structurale au voisinage de Tg).

Tableau 2-5: T_{gDSC} et $T(10^4s)$ pour les PB et SBR de l'étude.

Matériau	T_{gDSC} (K)	T (10^4s) (K)
PB 6/58	177	167
PB 52/22	216	205
PB 80/10	251	249
SBR 20/27/13	208	203
SBR 19/22.5/20	223	217
SBR 48/16/20	248	237

2.1.2.3 Ajustement de l'évolution des temps de relaxation : modèle de Perez

Nous ajustons maintenant cette évolution des temps de relaxation α avec la température en utilisant l'équation donnant le temps caractéristique de la mobilité moléculaire dans le cadre du modèle de Perez et al. :

$$\tau_{mol} = \tau' \cdot \left[\frac{\tau_{\beta}}{\tau'} \right]^{1/\chi(T)} \quad (2.1.3)$$

Ce modèle a été développé à partir de concepts de la métallurgie physique pour décrire les mécanismes de déformation des matériaux amorphes au voisinage de T_g . Dans sa version initiale² la dépendance en température de τ_{mol} est liée à la dépendance de τ_{β} avec T et à celle de $\chi(T)$. Dans ce cadre, on se contente d'un développement limité de $\chi(T)$ autour de T_g avec $T > T_g$. Dans le but d'extrapoler de manière phénoménologique les prédictions de l'équation 2.1.3 on considère l'équation suivante pour $\chi(T)$:

$$T < T_g : \chi(T) = \chi_g$$

$$T > T_g : \chi(T) = \chi_g + (1 - \chi_g) \cdot \left(1 - e^{-\alpha \left(\frac{T - T_g}{T_g} \right)} \right) \quad (2.1.4)$$

Ce qui, après développement limité pour des températures proches de T_g , nous donne :

$$\chi(T) = \chi_g + (1 - \chi_g) \cdot \left[\alpha \left(\frac{T}{T_g} - 1 \right) \right] \quad (2.1.5)$$

Ce choix purement empirique est compatible avec les travaux précédemment publiés et respecte l'évolution de $\chi(T)$, comprise entre χ_g et 1.

τ_β correspond à l'évolution des temps de relaxation β déterminée dans le chapitre III. Nous prendrons les temps de la contribution haute température (voir partie 2.2.1). τ' est déterminé graphiquement. Nous devons aussi déterminer α , sachant que χ_g est le paramètre χ du modèle bi-parabolique utilisé pour ajuster nos courbes maîtresses. Les seules variables du modèle sont donc α et τ' .

Les paramètres pour l'ajustement de la Figure 2-11 sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6: Paramètres d'ajustement des temps de relaxation α du modèle de Perez

$\tau'(s)$	$\tau_\beta = E a_\beta (HT^\circ)$	χ_g	α	T_g
1.10^{-38}	$1.10^{-22} \times 75000 / (R \cdot T)$	0.34	11	208

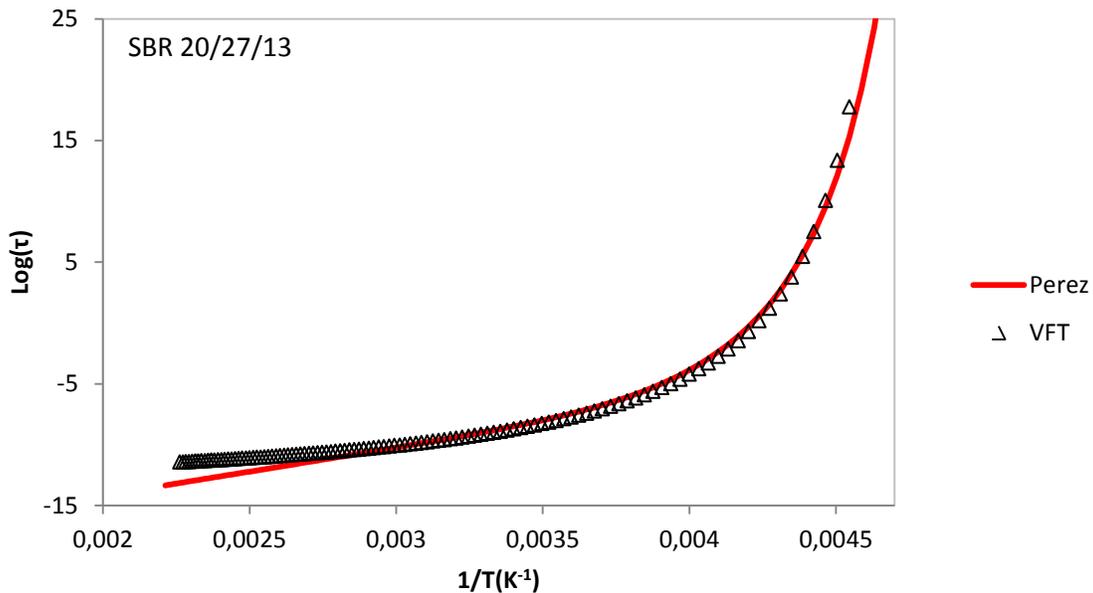


Figure 2-11: Comparaison des ajustements par le modèle de Perez (-) et le modèle VFT (Δ) de l'évolution des temps de relaxation α mécanique pour le SBR 20/27/13.

Nous pouvons constater que pour des températures proches de T_g , les deux ajustements sont plutôt cohérents, ils divergent à plus haute température : le modèle de Perez implique en effet que pour les hautes températures, les temps de relaxation sont de l'ordre de $\tau_{o\beta}$ soit 1.10^{-22} s environ, alors que la loi empirique VFT amène les temps de relaxation, vers des temps de Debye, 1.10^{-12} s. Cette remarque rejoint la discussion du paragraphe suivant, concernant le sens du temps pré-exponentiel des relaxations β . Les mêmes calculs ont été menés pour toutes les courbes $\log(\tau_\alpha)$ versus $1/T$. Pour garder la cohérence de la présentation des résultats, nous ne présentons que les tracés utilisant l'équation VTF dans la suite. L'intérêt de ces derniers tracés est qu'ils rendent très bien compte des résultats expérimentaux et qu'ils respectent la physique impliquant que la fréquence des phonons est de l'ordre de 10^{13} Hz.

2.2 Etude de la jonction α/β en mécanique

2.2.1 Modèle de Perez et état iso-configurationnel

Perez et al.³ ont travaillé sur le lien qui existe entre l'énergie d'activation apparente de la relaxation α (état iso-configurationnel) et le paramètre d'ordre χ . Pour des températures inférieures à T_g , ce paramètre χ est une constante :

$$\tau_{mol} = \tau_{o\alpha} \cdot \left[\frac{\tau_{o\beta} \cdot \exp\left(\frac{E_{a\beta}}{RT}\right)}{\tau_{o\alpha}} \right]^{1/\chi} = \tau'_{o} \cdot \exp\left(\frac{E_{a\beta}}{\chi RT}\right) \Rightarrow E_{a\alpha(iso)} = \frac{E_{a\beta}}{\chi} \quad (2.2.1)$$

avec $\tau'_{o} = \tau_{o\alpha}(\tau_{o\beta}/\tau_{o\alpha})^{1/\chi} \approx 10^{-30}$ s.

Nous avons déterminé le paramètre d'ordre χ précédemment en ajustant nos courbes à l'aide du modèle bi-parabolique. Les énergies d'activation pour les relaxations β ont été calculées au chapitre III (Tableau 2-7).

Tableau 2-7: Energie d'activation de la relaxation β haute température, paramètre d'ordre χ et énergie d'activation de l'état iso-configurationnel de la relaxation α .

Matériaux	$E_{\alpha\beta HT^{\circ}}$ (kJ.mol ⁻¹)	χ	$E_{a(iso)}$ (kJ.mol ⁻¹) Valeur théorique	$E_{a(iso)}$ (kJ.mol ⁻¹) Valeur expérimentale
PB 6/58	/	0,3	/	/
PB 52/22	62	0,28	207	214
PB 80/10	69	0,32	216	173*
SBR 48/16/20	69	0,32	216	211
SBR 19/22,5/20	80	0,37	216	215
SBR 20/27/13	75	0,34	221	206

Pour le PB 80/10, la valeur expérimentale de 173 kJ.mol⁻¹ est fautive. En effet, comme dans le cas du PB 6/58, la relaxation β joue un rôle non négligeable dans cette zone de température. Pour les autres matériaux, les valeurs théoriques et expérimentales sont plutôt en accord et les écarts relativement faibles. Il faut remarquer qu'un tel accord ne pourrait être obtenu si on considérait la contribution basse température des relaxations β , ce qui suggère que la mobilité des groupements butadiènes 1,2 *vinyles* (dont nous avons démontré l'implication dans ces relaxations) est largement impliquée dans la relaxation α .

2.2.2 Temps de relaxation α et β haute température

Nous allons à présent regarder ce qui se passe lorsque la relaxation α et la relaxation β se rejoignent dans un domaine temps/température appelé zone de jonction α/β . Pour commencer, nous extrapolons à haute température nos temps de relaxation à l'aide des lois VFT pour les temps α , et Arrhenius pour les temps β (Figure 2-13). A priori, même à haute température, les temps de relaxation ne semble pas se rencontrer.

Nous savons que les temps pré-exponentiels des relaxations β sont de l'ordre de 10⁻¹⁹s. Ces temps ne sont pas physiquement envisageables, les temps de vibration les plus courts étant de l'ordre du temps de Debye, soit 10⁻¹³ à 10⁻¹²s. Les temps de mobilité haute température des

relaxations α sont de l'ordre de ce temps de Debye ; on peut donc envisager un scénario où les temps relaxations β_{HT} rejoignent ceux de la relaxation α (Figure 2-13 et 2-12) : les mouvements β coopératifs à basse température pourraient l'être de moins en moins à température croissante, la coopérativité des mouvements étant sans doute due, en partie, à l'environnement intermoléculaire des segments de chaînes impliqués dans les mouvements (tels les mouvement manivelle ou "crankshaft", par exemple).

A température croissante, la mobilité de l'environnement intermoléculaire augmente (elle est de plus en plus généralisée lorsqu'on passe la transition vitreuse) et les contraintes locales imposées par cet environnement sur les segments de chaînes impliqués relaxent sur des temps de plus en plus courts. La contribution de l'environnement moléculaire tend à devenir négligeable. La seule barrière d'énergie est alors intramoléculaire et le saut de cette barrière doit être bien décrit par un modèle à deux puits qui se traduit par un comportement d'Arrhenius et un temps pré-exponentiel de l'ordre du temps de Debye.

Il n'est malheureusement pas possible de conforter cette hypothèse par nos mesures car dans la fenêtre temps-température où la jonction α/β devrait intervenir (encadrés des figures 2-12 et 2-13) il est impossible de caractériser séparément les relaxations α et β . La voie sans doute la plus prometteuse pour avancer sur cette question reste la dynamique moléculaire.

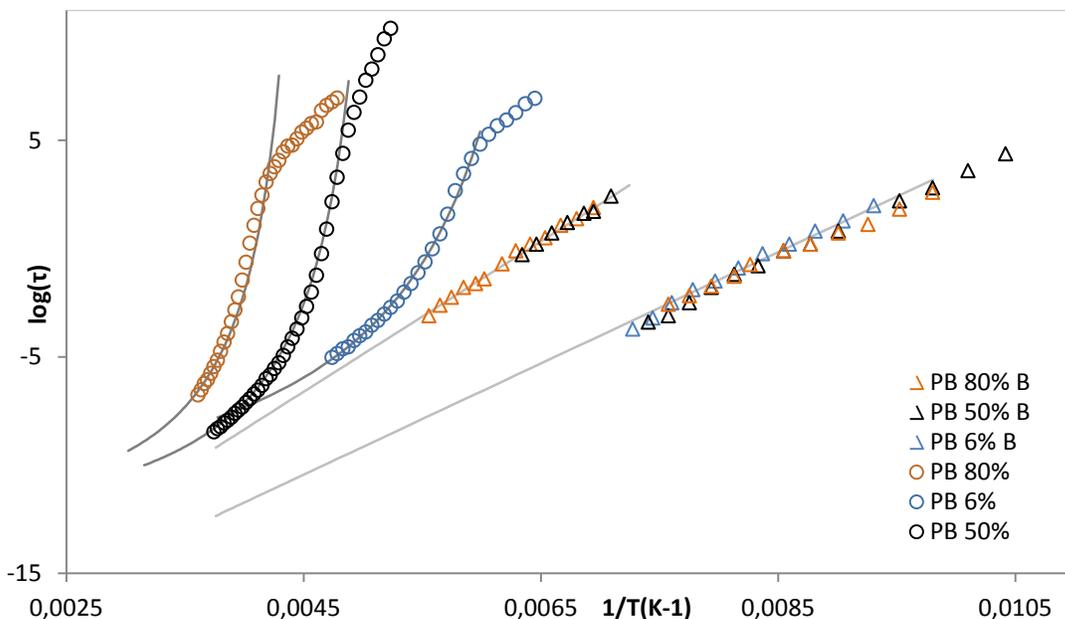


Figure 2-12: Temps de relaxations mécaniques α et β pour les PB. Extrapolation haute température.

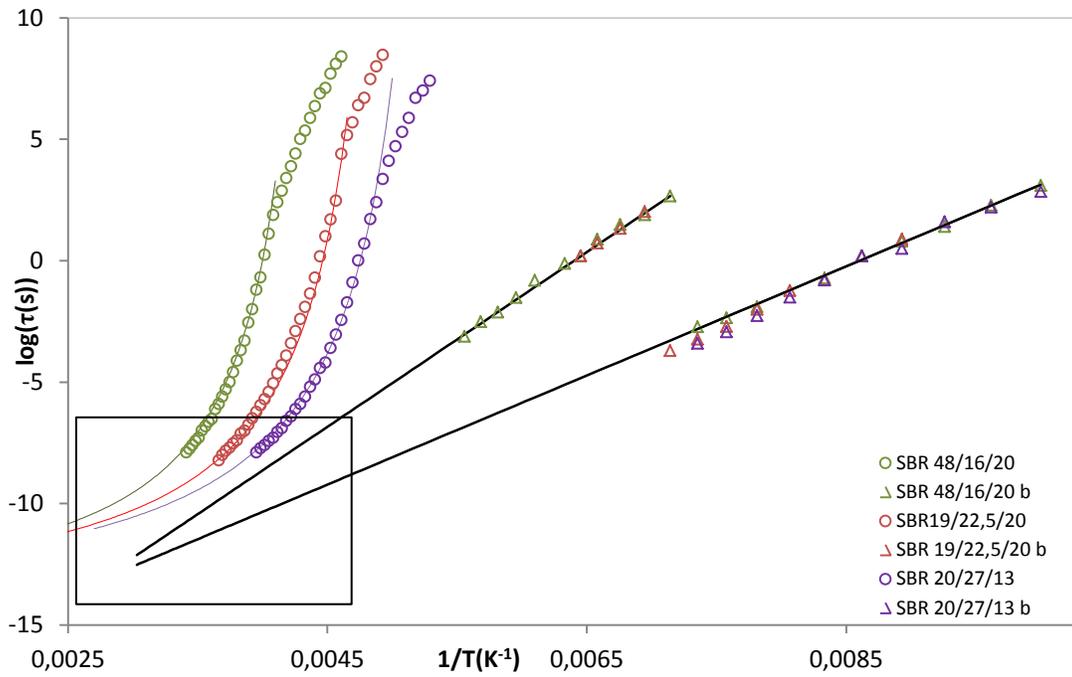


Figure 2-13: Temps de relaxations mécaniques α et β pour les SBR. Extrapolation haute température.

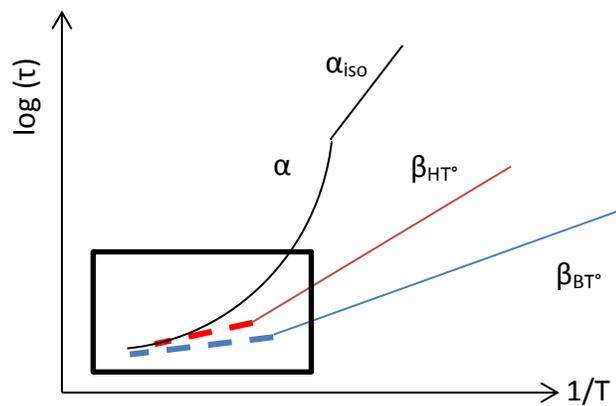


Figure 2-14: Scénario envisagé pour la description des temps de relaxation dans le domaine de la jonction α / β .

2.3 Conclusion

La modification de la microstructure chimique n'a pas d'effet important sur la forme et l'amplitude de la relaxation principale. L'ajout de vinyle, et de styrène dans le cas des SBR, augmente T_g , donc déplace la relaxation α vers les hautes températures.

Au niveau des temps de relaxations, ceux-ci évoluent quasiment tous selon les mêmes paramètres VFT. Ils convergent vers un temps unique de relaxation de 10^{-13} s, qui correspond au temps de Debye. L'énergie d'activation des temps de relaxation α lorsque le matériau est à l'état iso-configurationnel a été comparée à celle trouvée en utilisant le modèle de Perez et al. Les deux valeurs sont en accord et les temps de relaxation β haute température, attribués dans le chapitre précédent, aux rotations des groupements butadiènes 1,2 *vinyle*, semble donc précurseurs des mouvements α . On remarque aussi que plus la relaxation β_{HT} est proche de α , plus l'énergie d'activation apparente $E_{a(\alpha)}$ est faible et se rapproche des énergies d'activation des relaxations secondaires.

Pour l'extrapolation des temps de relaxation à plus haute température, jusqu'à la zone de jonction, on peut envisager un scénario où les temps de relaxation β sont modifiés, se rapprochant des temps de relaxation α . Ce phénomène correspondrait à la diminution des effets coopératifs liés à l'environnement moléculaire des segments de chaînes à l'origine de ces relaxations lorsque la mobilité généralisée des polymères augmente au-dessus de T_g . La dynamique des mouvements β suivraient alors l'équation d'Arrhenius avec un temps pré-exponentiel proche de celui de Debye (ce qui correspond à la vibration de réseau). Suivant l'analyse de Starkweather et al.^{4,5}, cette remarque revient à dire que l'entropie d'activation de cette relaxation tend vers 0 lorsque la température augmente au-dessus de T_g .

3 Etude en spectroscopie diélectrique et comparaison avec la mécanique

3.1 Mesures isochrones

Nous allons à présent discuter des résultats obtenus en spectroscopie diélectrique, tout particulièrement sur les SBR, les données sur le PB ayant déjà été obtenues par Hofmann et al⁶. En spectroscopie diélectrique, avec les appareils à notre disposition, le temps de régulation en température est important. Il est donc moins contraignant d'effectuer des balayages en fréquence à une température fixés. Pour peu que les différentes températures de ces isothermes soit proches, on peut alors extraire de ces données des isochrones. Pour comparer, par la suite, les données diélectriques et mécaniques, il est indispensable de dépouiller nos résultats en module diélectrique M^* , défini comme $M(\omega)^* = 1/\epsilon(\omega)^*$. On rappelle que la remontée à haute température correspond à la conductivité ionique et qu'elle n'influe en rien sur la forme du pic de relaxation principale (cf. Chapitre II).

A 0,1 Hz, le maximum de la relaxation principale α en module M'' du SBR 20/27/13 se situe à 220K. Pour le SBR 19/22,5/20 et le SBR 48/16/20, les maximums des relaxations α sont respectivement de 235 et 255K. Si on compare ces valeurs à celles obtenues en mécanique, on remarque qu'elles sont identiques à l'erreur de mesure près (Tableau 3-1). Elles restent cependant supérieures à T_g déterminée par DSC.

Tableau 3-1: Température maximale de la relaxation α en spectroscopie mécanique (DMA) et diélectrique (DS). Comparaison avec la T_{gDSC} pour les SBR de l'étude.

Matrices	$T_{\alpha(SD)}$ (K) ($\pm 2K$)	$T_{\alpha(DMA)}$ (K) ($\pm 2K$)	T_{gDSC} (K)
20/27/13	220	219	208
19/22.5/20	235	231	225
48/16/20	255	251	248

Nous allons maintenant comparer les isochrones à 0,1Hz diélectriques (DS) et mécaniques (DMA) pour chaque SBR. Pour le SBR 48/16/20 (Figure 3-1), la température au

maximum de la tangente de l'angle de perte est à 258K pour les deux techniques de caractérisation. La largeur à mi-hauteur du pic de dissipation diélectrique (il est de 18K) est deux fois plus large qu'en mécanique (il était de 8K).

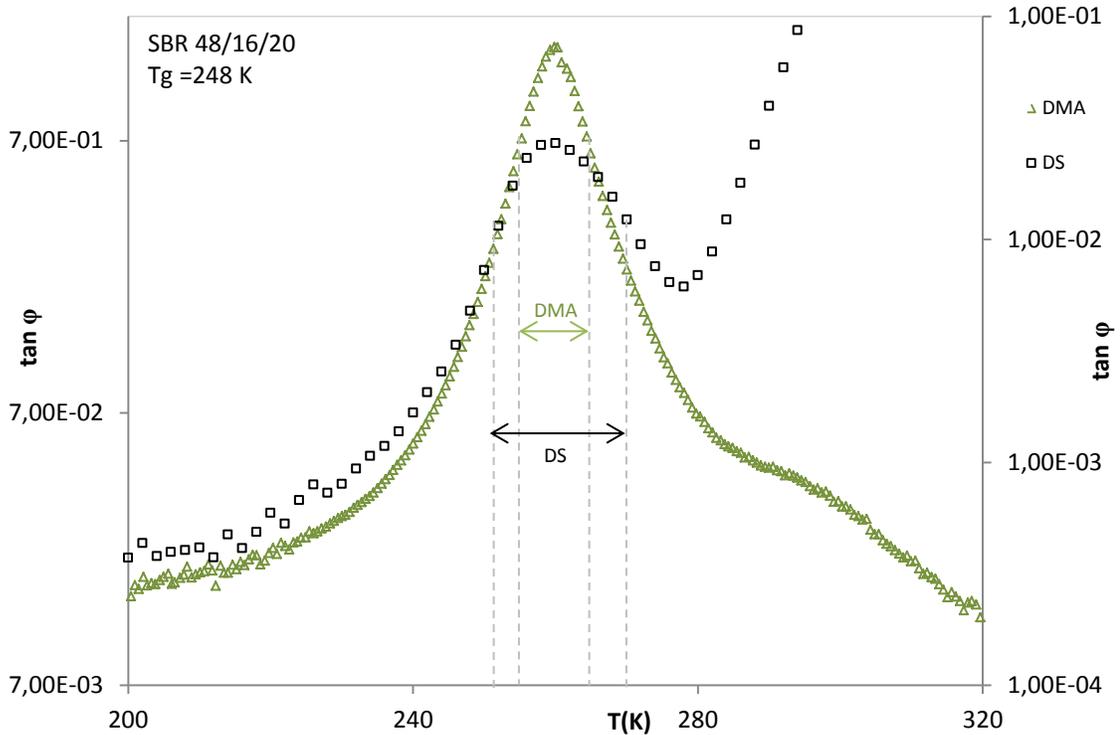


Figure 3-1: Isochrone 0,1Hz en spectroscopie mécanique (Δ) et diélectrique (\square) pour le SBR 48/16/20.

Pour le SBR 19/22,5/20 (Figure 3-2), les pics de relaxation diélectrique et mécaniques sont décalés : sur les mesures d'angle de perte, il se situe à 242K pour la spectroscopie diélectrique et à 238K pour la mécanique. Ces deux valeurs restent néanmoins dans la barre d'erreur estimée. Les largeurs des pics à mi-hauteur sont de 8K et 23K pour la mécanique et le diélectrique respectivement. On remarque que sur leur partie basse température les deux pics, mécanique et diélectrique, sont superposés alors qu'à haute température, la relaxation diélectrique semble contenir une deuxième relaxation, ce qui entraîne une asymétrisation du pic.

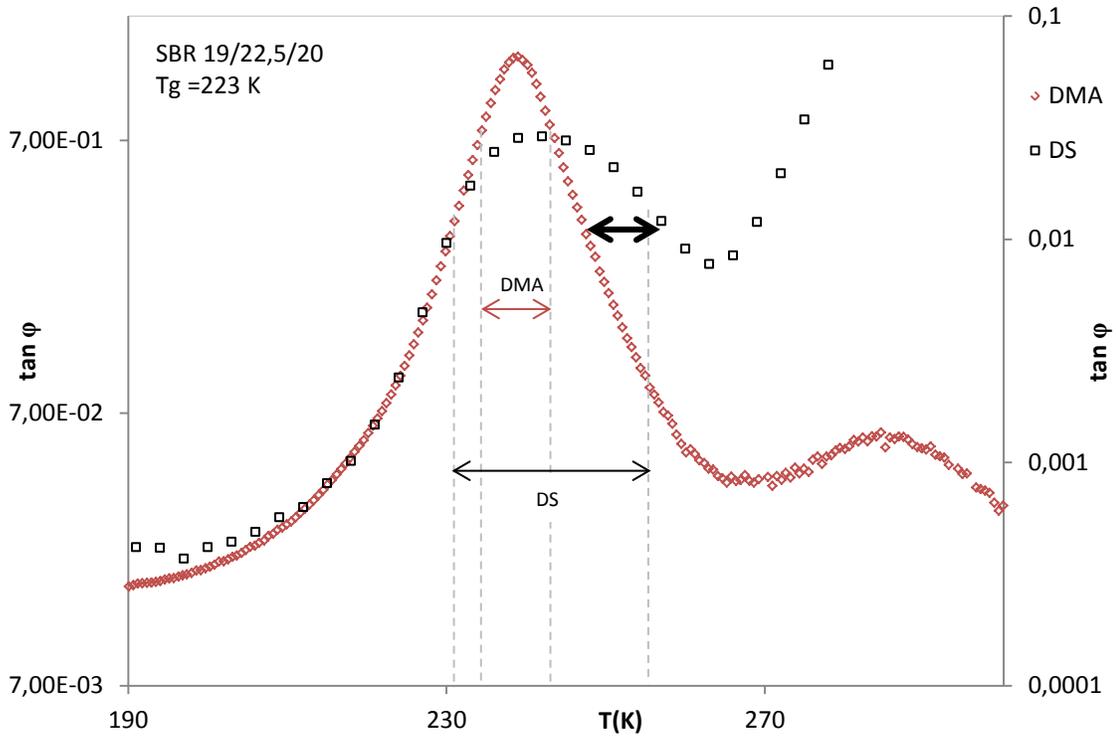


Figure 3-2: Isochrone 0,1Hz en spectroscopie mécanique (ϕ) et diélectrique (\square) pour le SBR 19/22,5/20.

Le SBR 20/27/13 (Figure 3-3) voit ses deux relaxations centrées sur 225K, mais, comme pour le SBR 19/22,5/20, la partie haute température de l'isochrone en spectroscopie diélectrique est déformée. La largeur à mi-hauteur du pic de l'angle de perte est égale à 23K soit environ trois fois celle mesurée en spectroscopie mécanique, qui elle reste constante à 8 K quel que soit la microstructure chimique du polymère.

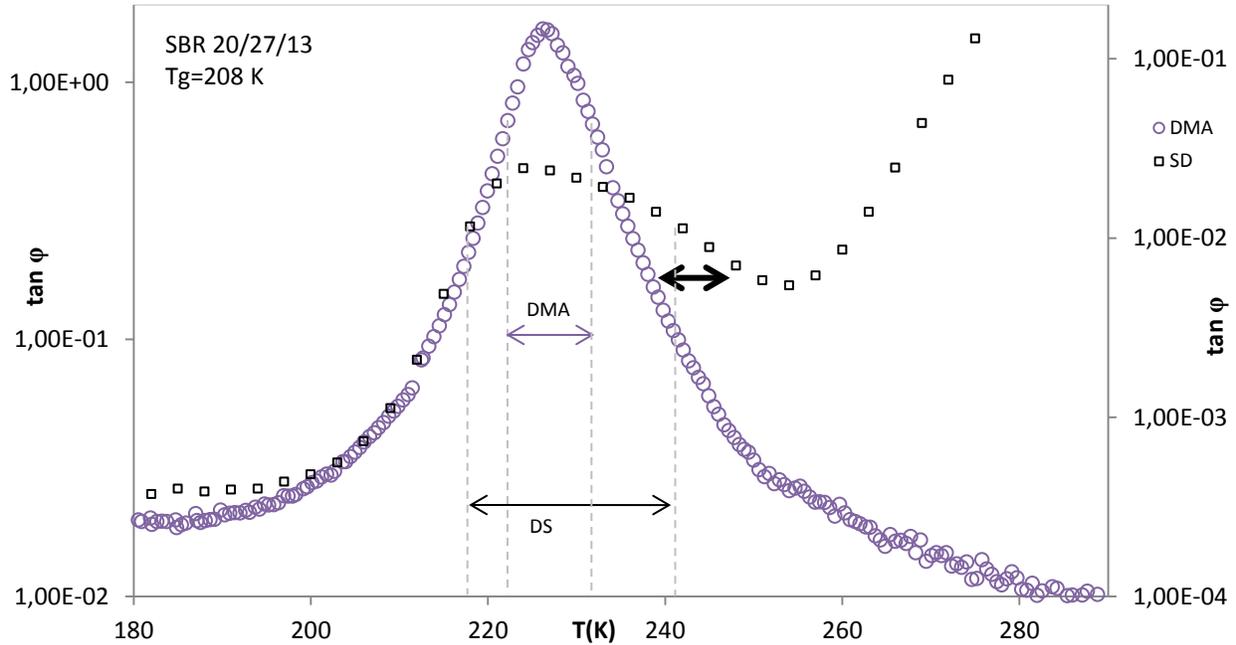


Figure 3-3: Isochrone 0,1Hz en spectroscopie mécanique (o) et diélectrique (□) pour le SBR 20/27/13.

La relaxation α en spectroscopie diélectrique a donc, à haute température, un comportement particulier et invisible en DMA. Nous l'étudierons à la fin de ce chapitre.

3.2 Temps de relaxation

On peut déduire des positions des maxima des module M'' mesurée en isochrone (Figure 3-4, Figure 3-5 et Figure 3-6), les temps de relaxation α diélectriques Figure 3-7. On les compare aux temps de relaxation α des PB trouvés par Hofmann. Les temps α des SBR et PB convergent vers un unique temps de relaxation $\approx 10^{-10}$ - $5 \cdot 10^{-12}$ s.

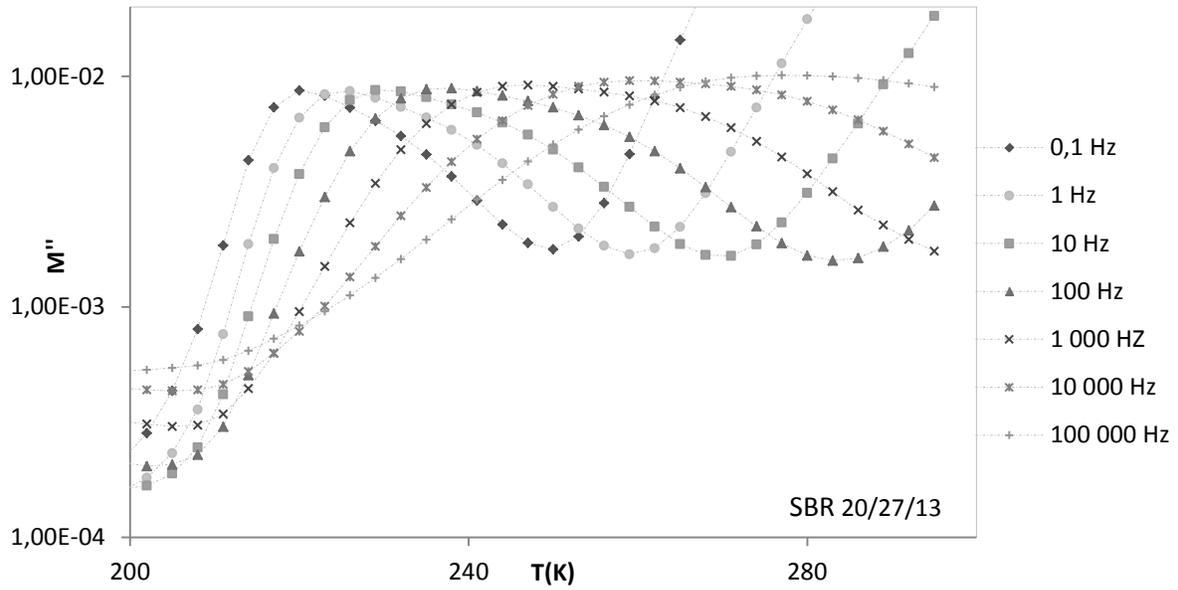


Figure 3-4 : Module diélectrique de perte en fonction de la température à différentes fréquences pour le SBR 20/27/13.

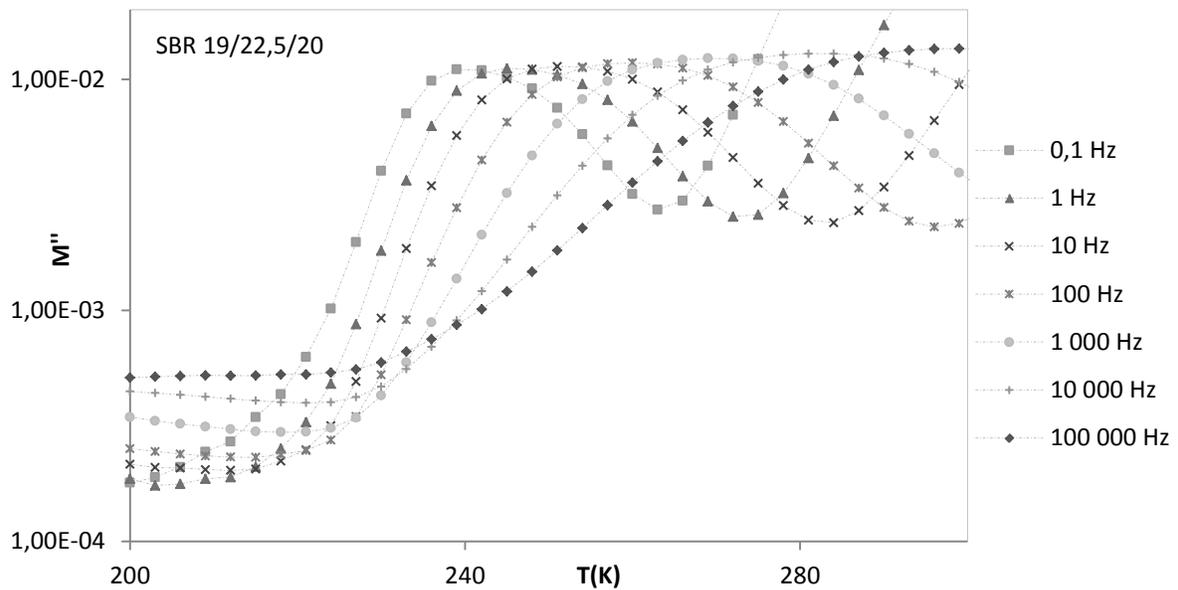


Figure 3-5: Module diélectrique de perte en fonction de la température à différentes fréquences pour le SBR 19/22,5/20.

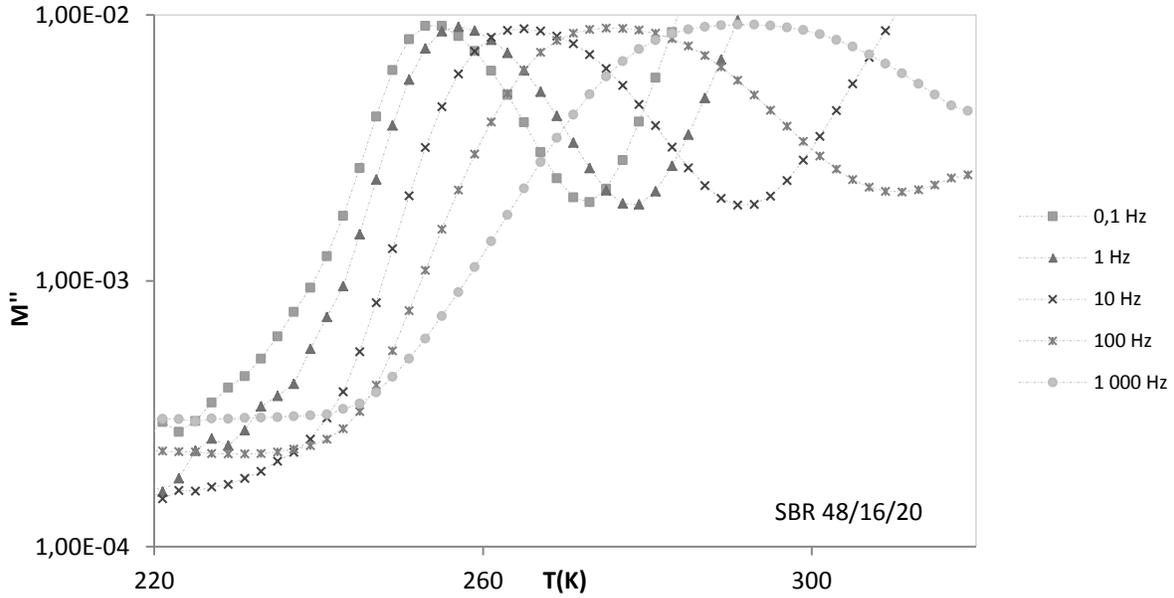


Figure 3-6: Module diélectrique en fonction de la température à différentes fréquences pour le SBR 48/16/20.

Nous ajustons ces courbes par une loi VFT. Les coefficients sont donnés dans le Tableau 3-2. Comme pour la mécanique, on ne voit pas de différence de comportement entre les matériaux et entre les différentes microstructures d’une même matrice sauf le PB 6/58 qui garde un comportement légèrement différent des autres polymères par son énergie d’activation (B) plus faible.

Tableau 3-2: Paramètres de la VFT simulant les temps de relaxation α en spectroscopie diélectrique des PB et SBR.

	B	T ₀	τ_0
PB 6/58	750	145	1.10^{-11}
PB 52/22	850	183	5.10^{-12}
PB 80/10	900	218	1.10^{-11}
SBR 48/16/20	900	220	5.10^{-11}
SBR 19/22,5/20	930	203	1.10^{-10}
SBR 20/27/13	950	185	5.10^{-11}

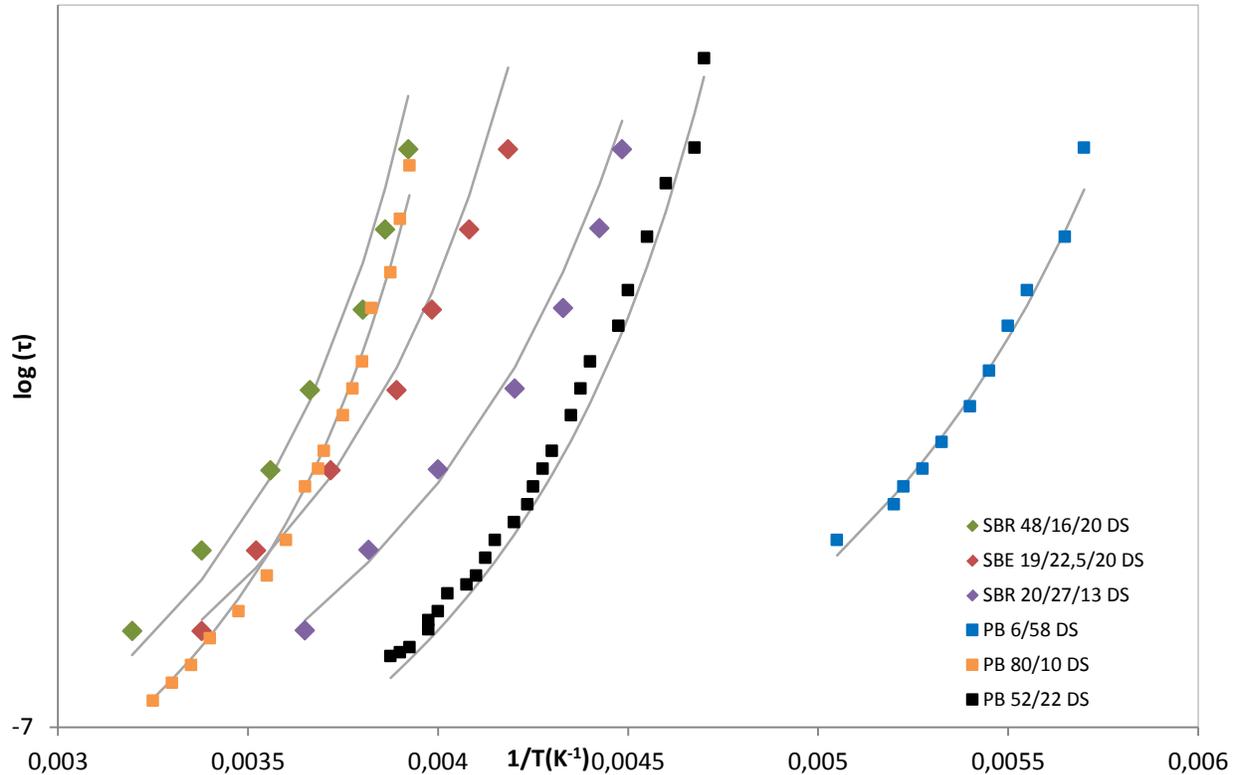


Figure 3-7: Temps de relaxation α en spectroscopie diélectrique pour les PB⁶ et SBR en fonction de la température.

Les fréquences balayées ne sont pas assez basses pour pouvoir déterminer les énergies d'activation des matériaux à l'état iso-configurationnel. Nous pouvons cependant comparer ces temps de relaxations à ceux trouvés en spectroscopie mécanique. Auparavant, nous devons savoir si l'élargissement à haute température observée en diélectrique n'a pas de conséquences sur l'évolution des temps de relaxations que nous avons en déduit.

3.3 Traitement des courbes isothermes en diélectrique

Afin de savoir si l'élargissement du pic de module diélectrique M'' observé sur les courbes isochrones a un effet sur la déduction des temps de relaxation que nous en avons faite, nous allons déconvoluer les courbes isothermes (Figure 3-8). Nous considérons d'emblée que deux phénomènes relaxationnels avec deux énergies d'activation différentes sont présents. Par ailleurs nous devons prendre la contribution de la conductivité. Il est ainsi possible d'ajuster ces isothermes par une loi, qui considère la somme de deux fonctions KWW, et d'un terme en σ/ω décrivant la conductivité ionique:

$$M'' = \frac{\Delta M_1 (\omega \tau_1)^{\beta_1}}{(1 + (\omega \tau_1)^{2\beta_1})} + \frac{\Delta M_2 (\omega \tau_2)^{\beta_2}}{(1 + (\omega \tau_2)^{2\beta_2})} + \frac{\sigma(T)}{\omega} \quad (3.3.1)$$

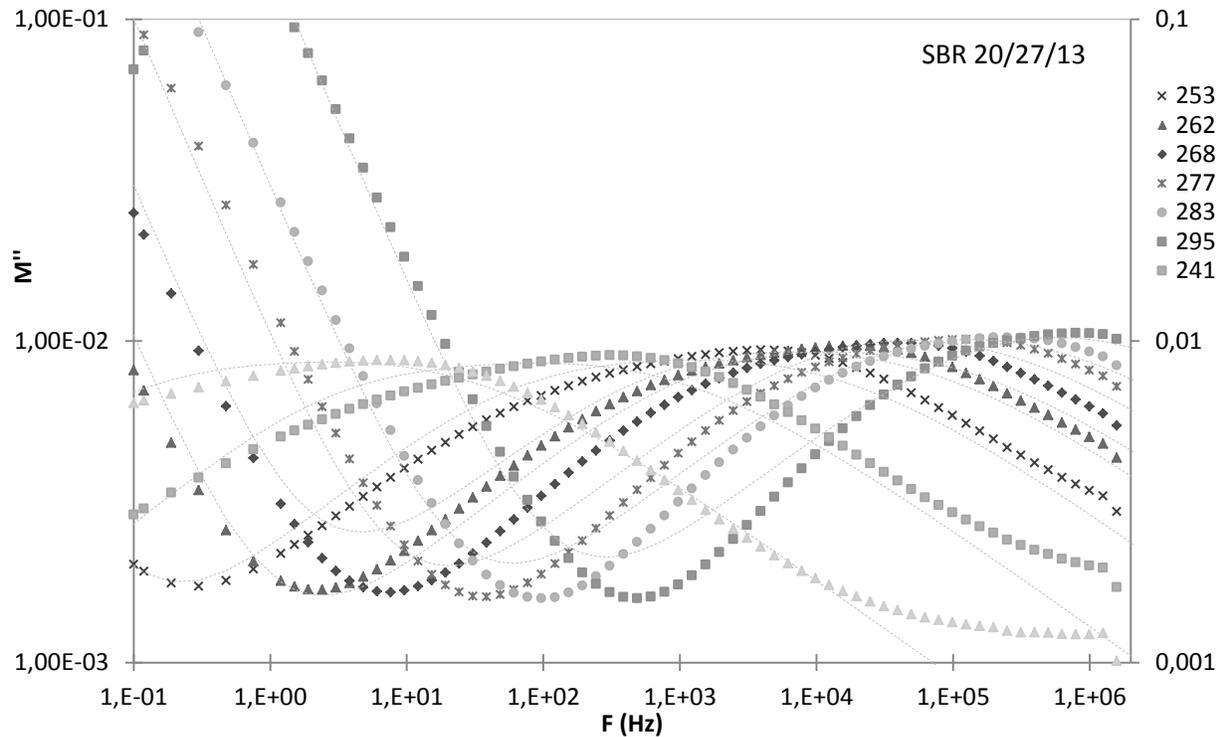


Figure 3-8: Isothermes en module diélectriques 0,1Hz à différentes températures pour le SBR 20/27/13. Ajustement par l'équation 3.1.

Sept paramètres sont donc ajustables en gras dans l'équation 3.1. Pour toutes les isothermes, ΔM_1 , ΔM_2 , β_1 et β_2 sont maintenus constants. Nous admettons que le pic de relaxation est composé de deux contributions distinctes répondant chacune séparément au principe de superposition. La largeur et l'amplitude de ces deux pics doivent donc rester constantes quelque que soit la température. L'élargissement du pic provient uniquement de la différence d'évolution de la position de chaque relaxation l'une par rapport à l'autre, avec la température.

L'évolution de $\sigma(T)$ déduite des ajustements sera présentée et discutée plus loin. L'évolution avec la température de chaque temps de relaxation (τ_1 et τ_2) correspondant à chaque contribution est donnée dans les graphes ci-dessous (cf. Figure 3-9 à 3-11). On constate que le temps τ_1 (mécanisme "1") varie selon une loi d'Arrhenius. L'énergie apparente

d'activation qui en est déduite pour chaque matériau augmente avec la T_g du matériau, comme le montre le tableau 3-3. Les temps de la relaxation à plus basse température τ_2 évolue quant à eux selon une loi VFT.

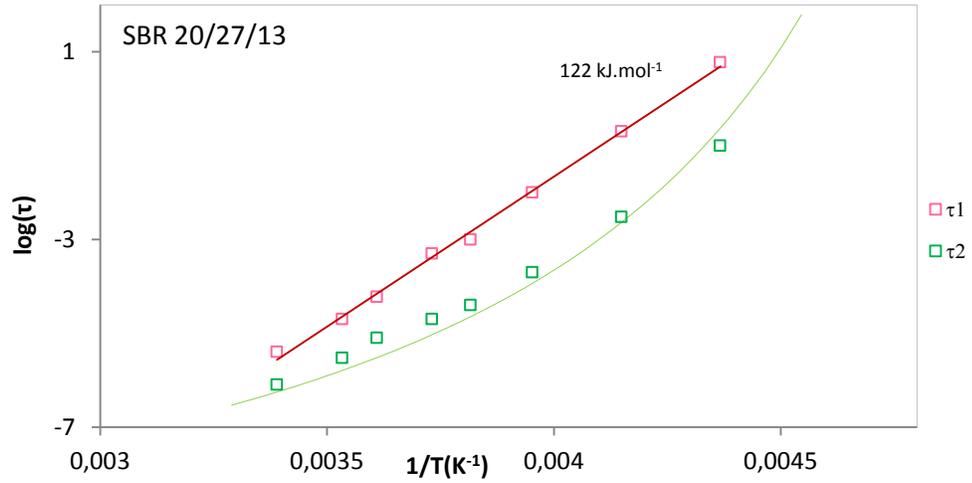


Figure 3-9: Evolution des temps de relaxation diélectriques estimés à partir de la loi 3.3.1 pour le SBR 20/27/13.

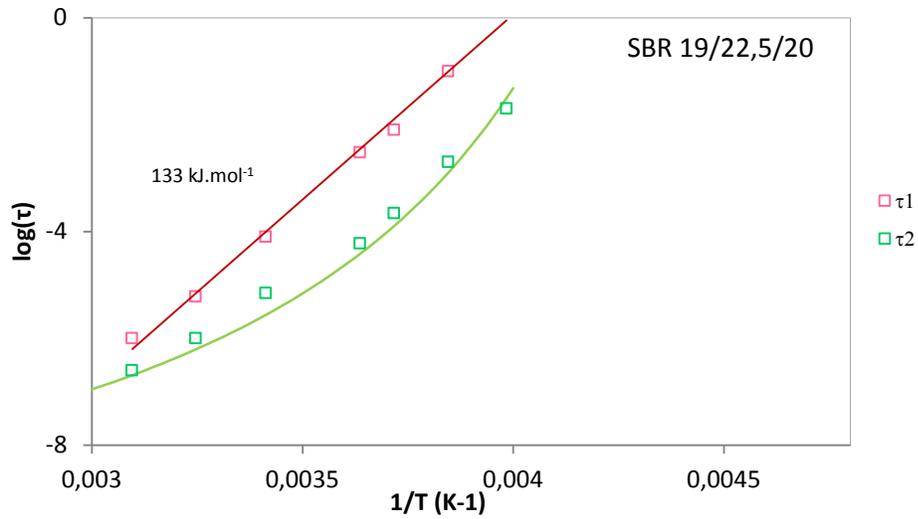


Figure 3-10: Evolution des temps de relaxation diélectriques estimés à partir de la loi 3.3.1 pour le SBR 19/22,5/20.

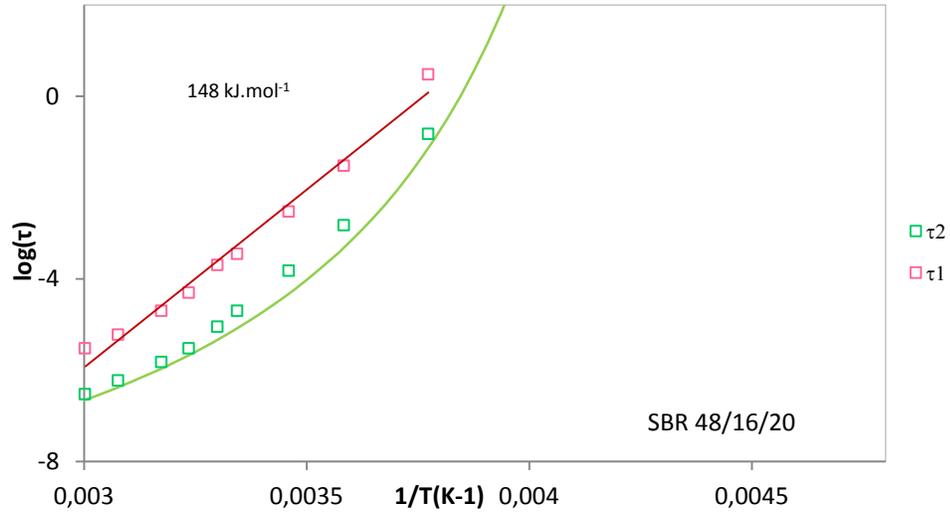


Figure 3-11: Evolution des temps de relaxation diélectriques estimés à partir de la loi 3.3.1 pour le SBR 48/16/20.

Les paramètres d'ajustements par VFT de ces temps τ_2 (mécanisme "2"), sont également donnés dans le Tableau 3-3. Ils sont identiques à ceux obtenus précédemment pour décrire les temps de relaxations déduits des courbes isochrones. On considère donc que ces temps τ_2 sont caractéristiques de la relaxation α et que leur évolution n'est pas perturbée par la présence de la relaxation à plus haute température.

Tableau 3-3: Paramètres d'ajustement VFT pour les temps τ_2 .

	τ_{o1} (s)	$Ea(\tau_1)/kJ.mol^{-1}$	B	T_0	τ_{o2} (s)
SBR 48/16/20	10^{-28}	148	900	220	5.10^{-11}
SBR 19/22,5/20	2.10^{-28}	133	930	203	1.10^{-10}
SBR 20/27/13	4.10^{-28}	122	950	185	1.10^{-10}

3.3.1 Comparaison des temps de relaxations mécaniques et diélectriques

Nous allons à présent comparer les temps de relaxation α obtenus en spectroscopie mécanique et diélectrique. Dans un premier temps, pour les SBR, nous ne considérerons que la contribution "2" qui semble correspondre à la relaxation α .

La figure 3-13 représente les temps de relaxation α issus de la mécanique pour les PB. Les temps diélectriques sont ceux déterminés par Hofmann⁶. La figure 3-14 montre le même type de données, cette fois pour les SBR.

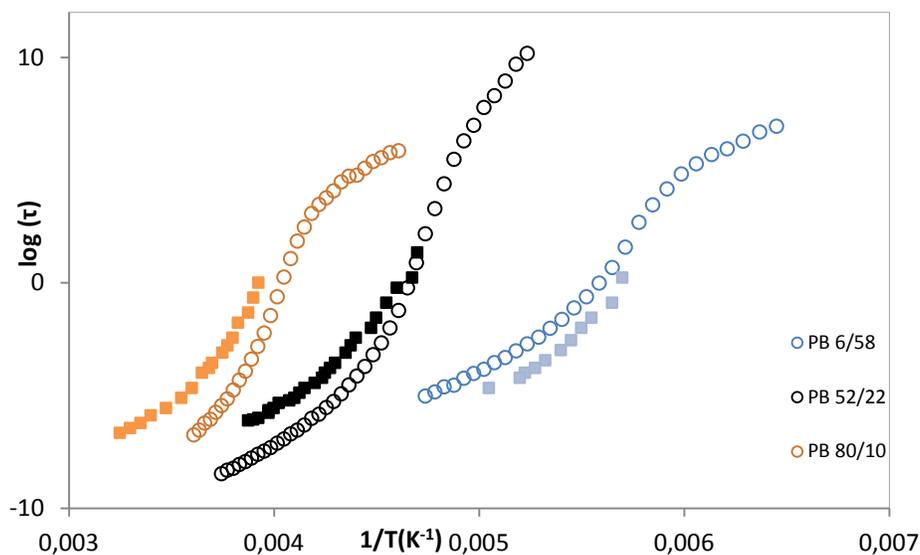


Figure 3-12: Evolution des temps de relaxation mécaniques et diélectriques pour la relaxation α des PB⁶.

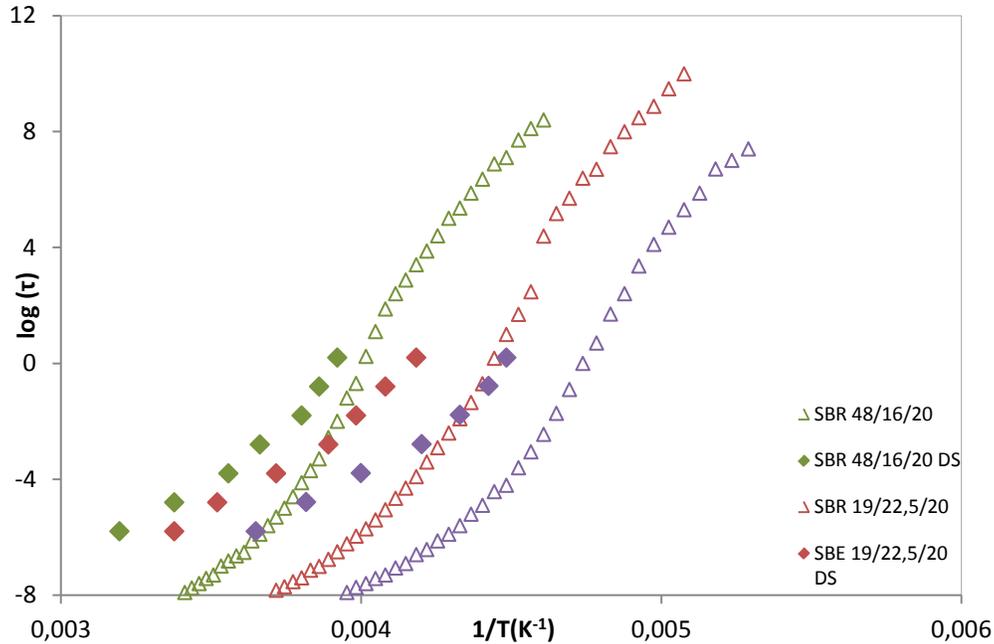


Figure 3-13: Evolution des temps de relaxation mécaniques et diélectriques pour la relaxation α des SBR.

La cohérence entre données diélectriques et données mécaniques semble plutôt bonne pour le PB. En revanche, des écarts beaucoup plus importants sont visibles pour les SBR. La présence du mécanisme "1" en est sans doute pour partie responsable dans la mesure où la déconvolution des mécanismes 1 et 2 n'est probablement pas optimisée.

L'origine du mécanisme "1" qui n'apparaît que pour les mesures diélectriques n'est pas claire. Il diffère du mécanisme de conduction mis en évidence à plus haute température (les maxima M'' du pic de conduction se trouvent à température nettement plus élevée). Par ailleurs, il est possible de tracer l'évolution des facteurs de conductivité $\sigma(T)$ avec la température déduit des ajustements précédents avec la loi 3.3.1. Celle-ci suit une loi d'Arrhenius avec des énergies d'activation comprises entre 107 et 113 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces valeurs sont accord avec celles de la littérature⁷. On peut supposer que les entités chargées électriquement sont des ions provenant des additifs utilisés aux différentes étapes de synthèse et mise en œuvre (notamment lors de la polymérisation et de la réticulation).

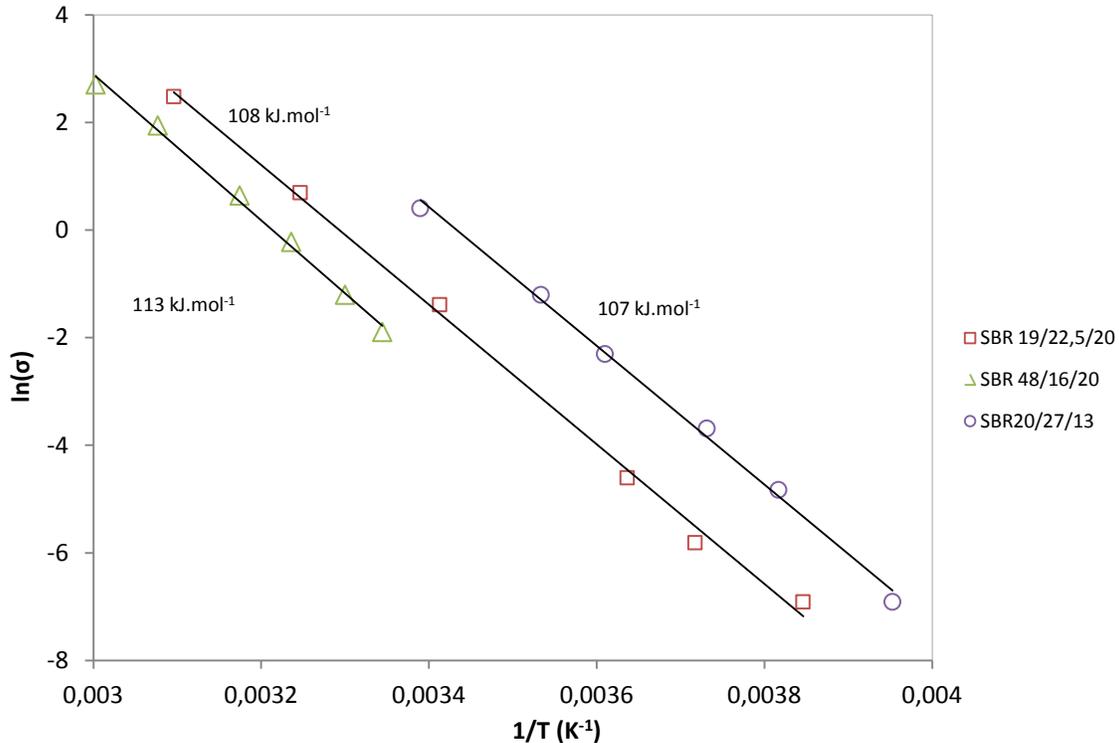


Figure 3-14: Evolution de la conductivité ionique avec l'inverse de la température pour les SBR de l'étude.

Il est notable que les énergies d'activation mises en jeu pour la conduction ionique sont proches de celles mesurées pour le mécanisme "1". Il s'agit peut-être de la signature (relaxation dipolaire) d'additifs comme évoqué ci-dessus dont la mobilité est rendue possible lorsque la matrice passe sa transition vitreuse. De tels constituants n'auraient en effet aucune incidence sur les propriétés mécaniques dynamiques.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons regardé l'effet de la microstructure chimique sur les relaxations α , en étudiant leur forme, leur position et l'évolution des temps de relaxation.

L'étude des courbes isochrones obtenues en spectroscopie mécanique nous apprend que la microstructure chimique n'a pas d'autre effet sur la relaxation α que le changement de sa position sur l'axe des températures, position liée à la T_g du polymère. L'amplitude et la largeur à mi-hauteur restent constantes quel que soit le matériau.

Le principe de simplicité thermo-rhéologique a pu être appliqué et nous a permis de tracer les courbes maitresses et de remonter ainsi à l'évolution en température des temps de relaxation propres à la relaxation principale. L'ajustement par le modèle bi-parabolique de ces courbes maitresses et la détermination du paramètre d'ordre nous a permis de calculer, à partir de la théorie de Perez et al., et de l'énergie d'activation de la relaxation β , l'énergie d'activation apparente de la relaxation α des polymères à l'état iso-configurationnel, obtenu juste en dessous de T_g (dans l'hypothèse où l'évolution structurale du matériau est négligeable durant les expériences). Ces résultats théoriques sont en accords avec les énergies trouvées expérimentalement, en prenant comme hypothèse que les mécanismes précurseurs sont ceux de la contribution haute température des relaxations β . Ceci conduit à penser que les mouvements associés aux groupements butadiènes 1,2 *vinyles* sont largement impliqués dans la relaxation α .

En spectroscopie diélectrique la relaxation α présente une forme assez différente de la relaxation α mécanique: on a pu observer une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la relaxation avec l'augmentation de la température. Après déconvolution des isothermes, deux évolutions de temps de relaxations correspondant à deux mécanismes différents ont pu être mis en évidence. Les temps "basse température" évoluent en suivant une loi VFT et pourraient coïncider avec les temps trouvés en spectrométrie mécanique, l'écart trouvé venant probablement du fait que la déconvolution des deux mécanismes est loin d'être optimisée.

Les temps "haute température" suivent la loi d'Arrhenius, avec des énergies d'activation apparentes assez proches de celles mesurées pour la conduction ionique. Tout comme les phénomènes de conduction, ces temps sont probablement associés à la présence d'ions venant des additifs utilisés dans les différentes étapes de la préparation des élastomères (de la polymérisation à leur formulation en vue de leur réticulation), ce phénomène de relaxation est peut-être la signature (leur relaxation dipolaire) d'additifs dont la mobilité est rendue possible au-dessus de T_g de la matrice polymère. De tels constituants n'auraient en effet aucune incidence sur les propriétés mécaniques dynamiques.

Nous avons enfin regardé l'évolution des temps dans la zone de jonction des relaxations α et β . Le constat est que l'extrapolation vers les très hautes températures des équations VFT conduit systématiquement à des temps de l'ordre du temps de Debye (temps de vibration ou "libration"). L'extrapolation dans les mêmes conditions des temps de relaxation β conduit à des temps nettement plus courts qu'on interprète comme le résultat de la coopérativité, à température ambiante, des mouvements associés: un mouvement même élémentaire (tel qu'un mouvement manivelle d'un segment de chaîne) implique en effet des mouvements de segments de chaîne voisins (interactions intermoléculaires). Lorsque la température augmente, la mobilité généralisée mise en œuvre dans la relaxation α et au-delà devrait diminuer les contraintes locales de l'environnement intermoléculaires et donc cette coopérativité. Il serait donc logique que dans ces conditions, les mouvements β puissent être décrits par le modèle à deux puits où la barrière de potentiel est d'origine intramoléculaire (rotations autour d'axe carbone-carbone, par exemple). Avec ce scénario, on retrouverait ainsi un comportement décrit par l'équation d'Arrhenius avec un temps pré-exponentiel de l'ordre du temps de Debye. Cette hypothèse conduirait les courbes $\log(\tau)$ versus $1/T$ de la relaxation secondaire à s'infléchir pour venir tangenter les courbes de temps de relaxations α . Le problème est qu'il n'est pas possible de vérifier une telle hypothèse en utilisant les méthodes spectrométriques mécanique ou diélectrique, puisque dans ce domaine, les relaxations α et β se superposent. Pour conforter notre analyse, il nous semble que la meilleure voie semble être la simulation par dynamique moléculaire.

Bibliographie

1. J. Perez and L. Monnerie, *Physique et mécanique des polymères amorphes*. (Technique et Documentation Lavoisier, 1992).
2. J. Y. Cavaille, J. Perez and G. P. Johari, *Physical Review B* **39** (4), 2411-2422 (1989).
3. J. Perez, J. Y. Cavaille and L. David, *Journal of Molecular Structure* **479** (2–3), 183-194 (1999).
4. H. W. Starkweather, *Macromolecules* **23** (1), 328-332 (1990).
5. H. W. Starkweather, *Macromolecules* **14** (5), 1277-1281 (1981).
6. A. Hofmann, A. Alegría, J. Colmenero, L. Willner, E. Buscaglia and N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **29** (1), 129-134 (1996).
7. D. Jean-Claude, *Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'électronique et dispositifs associés* **base documentaire : TIB271DUO** (ref. article : e1850) (1998).

ANNEXES CHAPITRE 4

Courbes maitresses mécaniques

Les courbes suivantes ont été réalisées à partir des mesures sur la machine de traction compression (MDCC2) dans le domaine de température des relaxations α . En appliquant les mêmes facteurs de décalages a_T aux isothermes en module réel et imaginaire, nous obtenons les courbes maitresses suivantes. Ces courbes sont ajustées par le modèle bi-parabolique dont les paramètres sont donnés tableau 1.

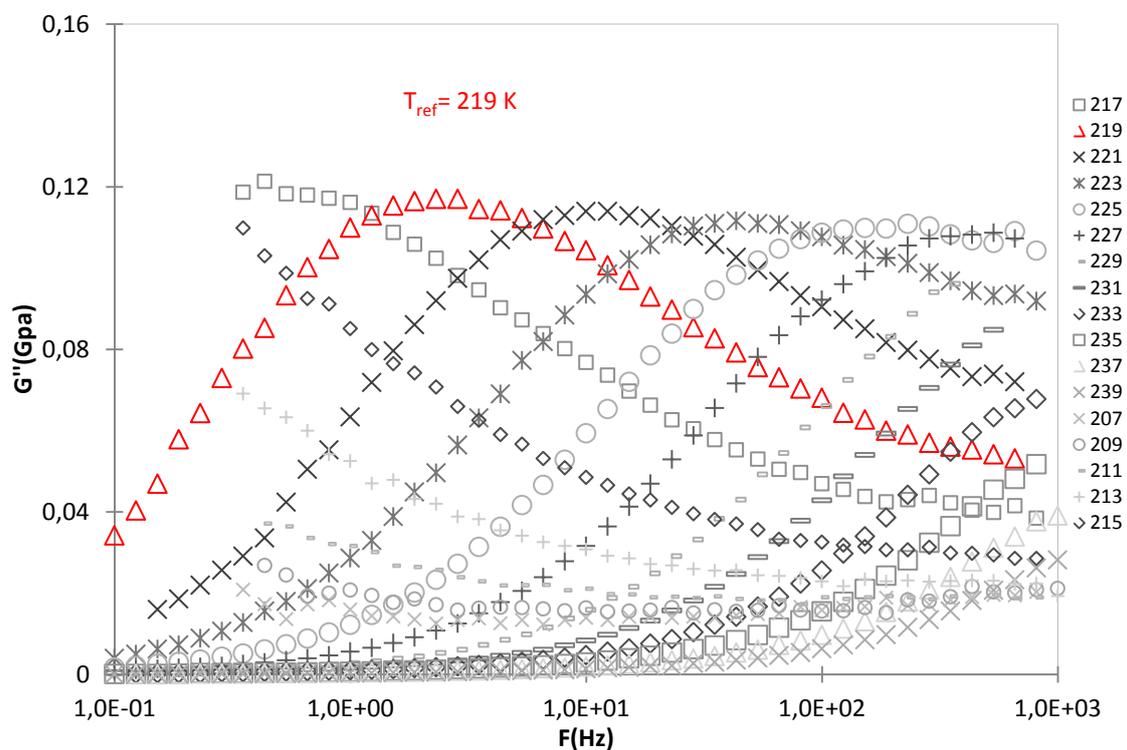


Figure 1: Module de perte du PB 52/22 en fonction de la fréquence pour différentes températures. $T_{ref} = 219K$.

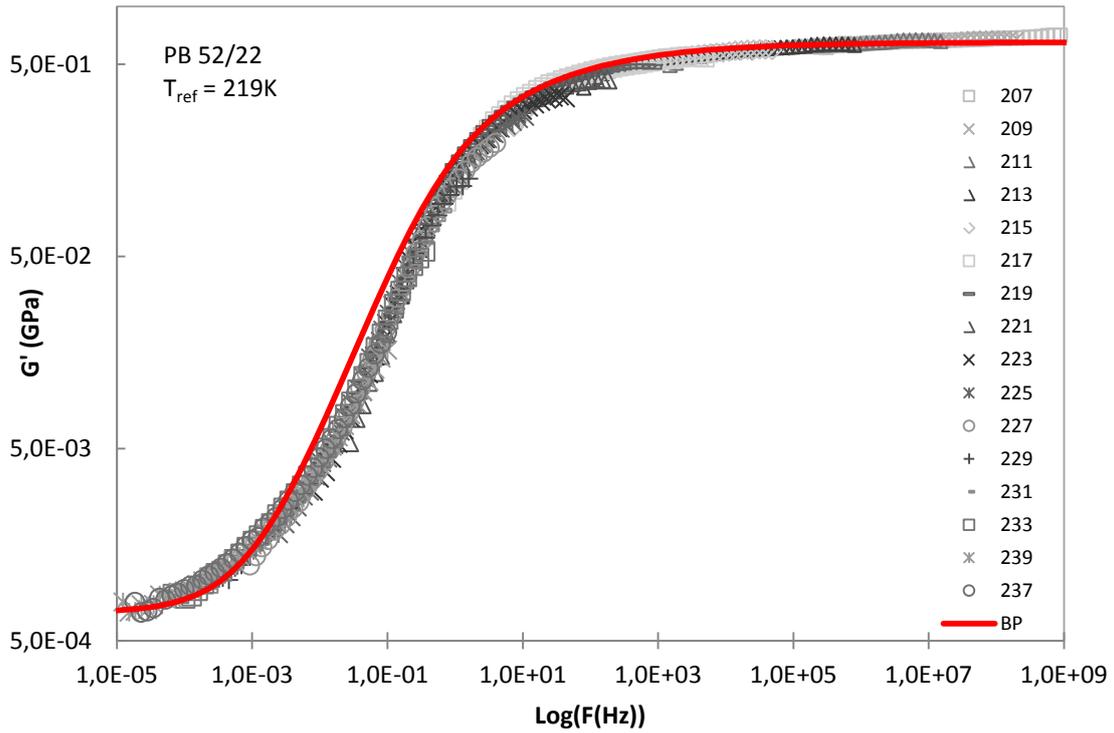


Figure 2: Courbe maitresse en module pour le PB 52/22. Ajustement par la modèle BP.

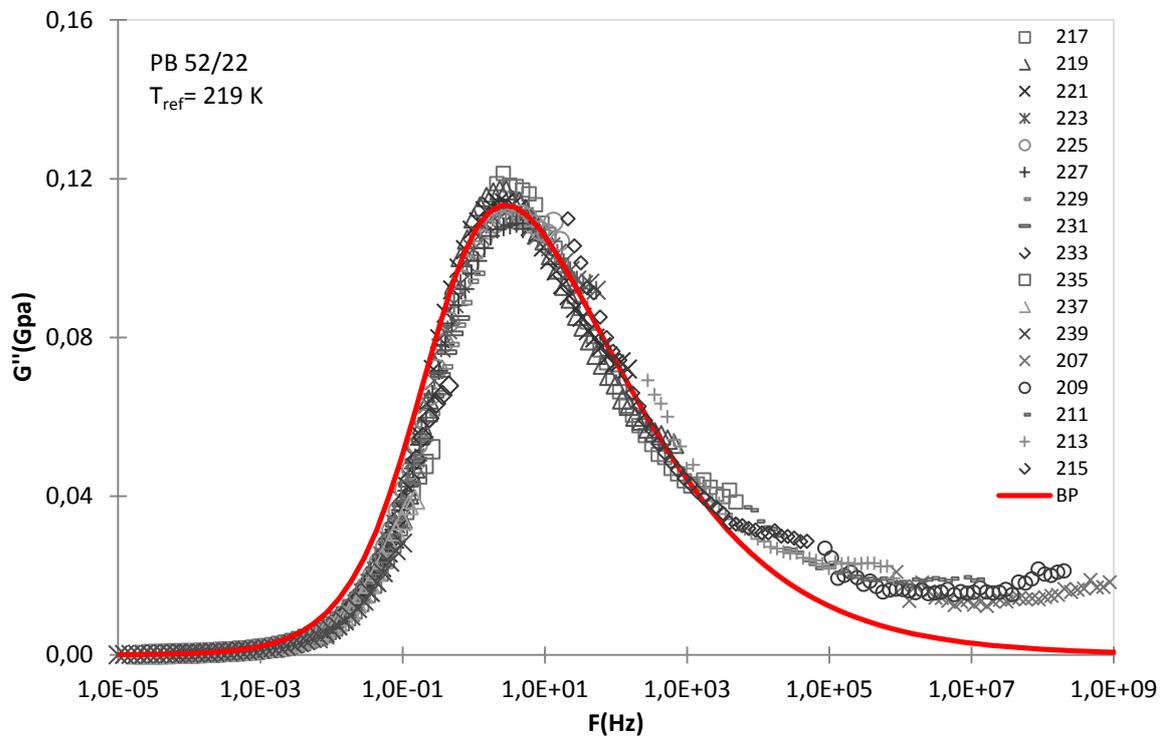


Figure 3: Courbe maitresse en module de perte pour le PB 52/22. Ajustement par le modèle BP.

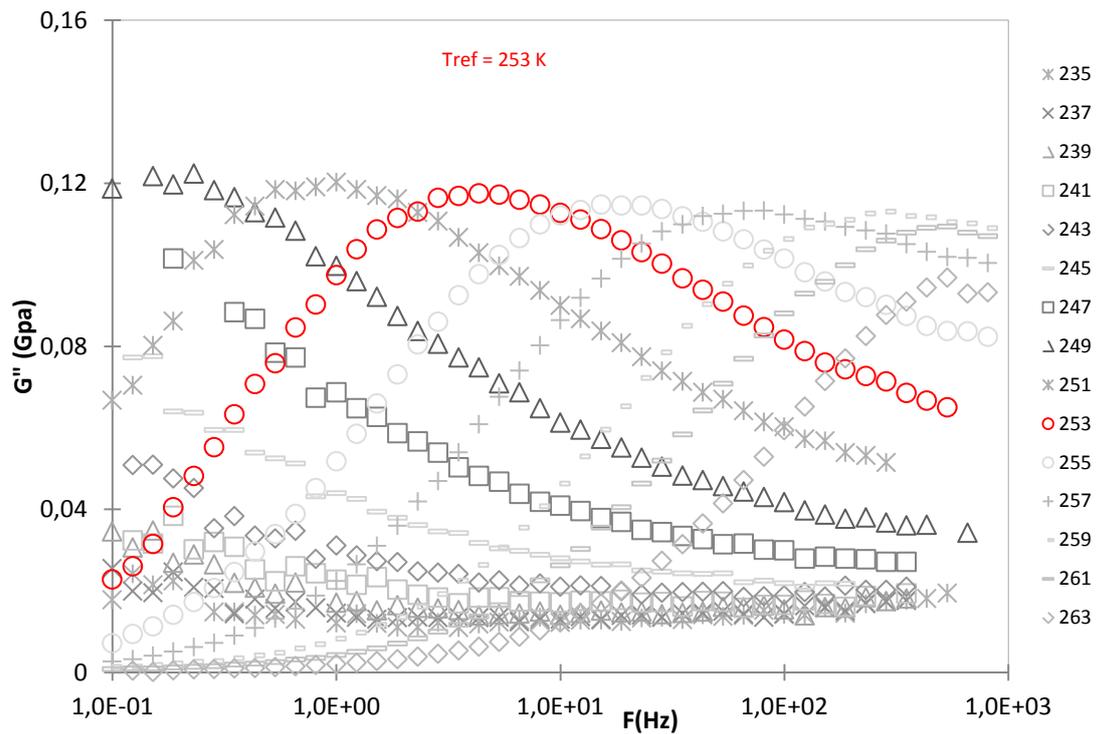


Figure 4: Module de perte du PB 80/10 en fonction de la fréquence pour différentes températures. $T_{ref} = 253K$.

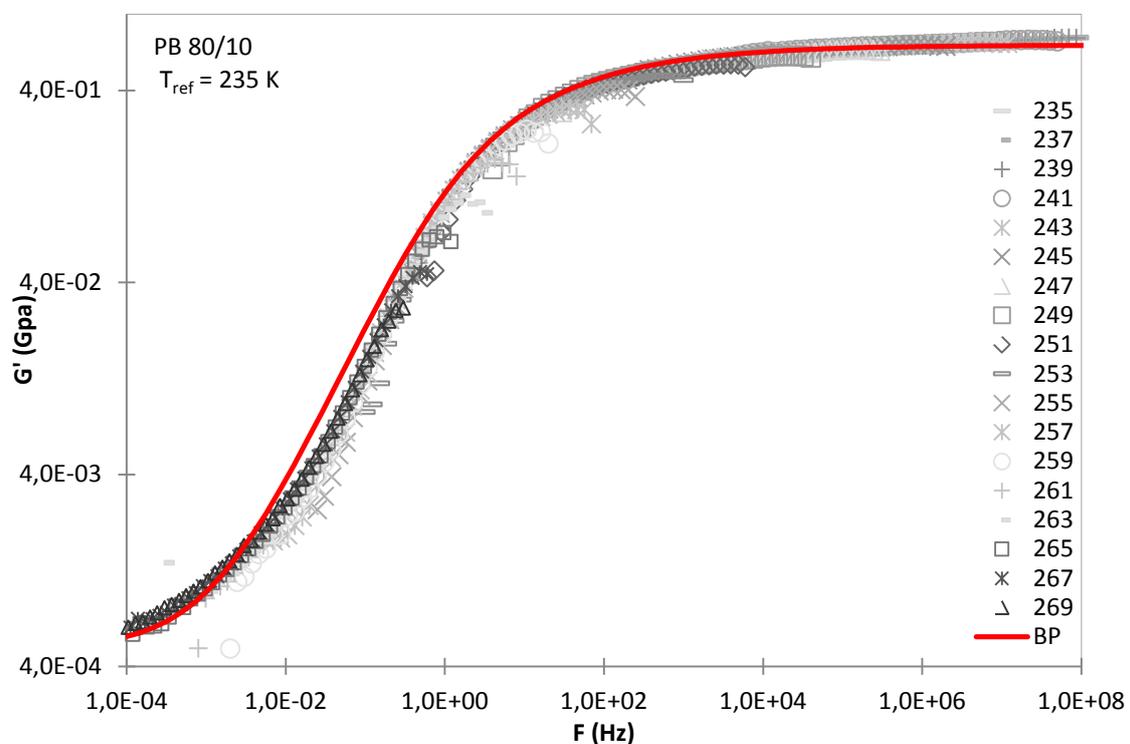


Figure 5: Courbe maitresse en module pour le PB 80/10. Ajustement par la modèle BP.

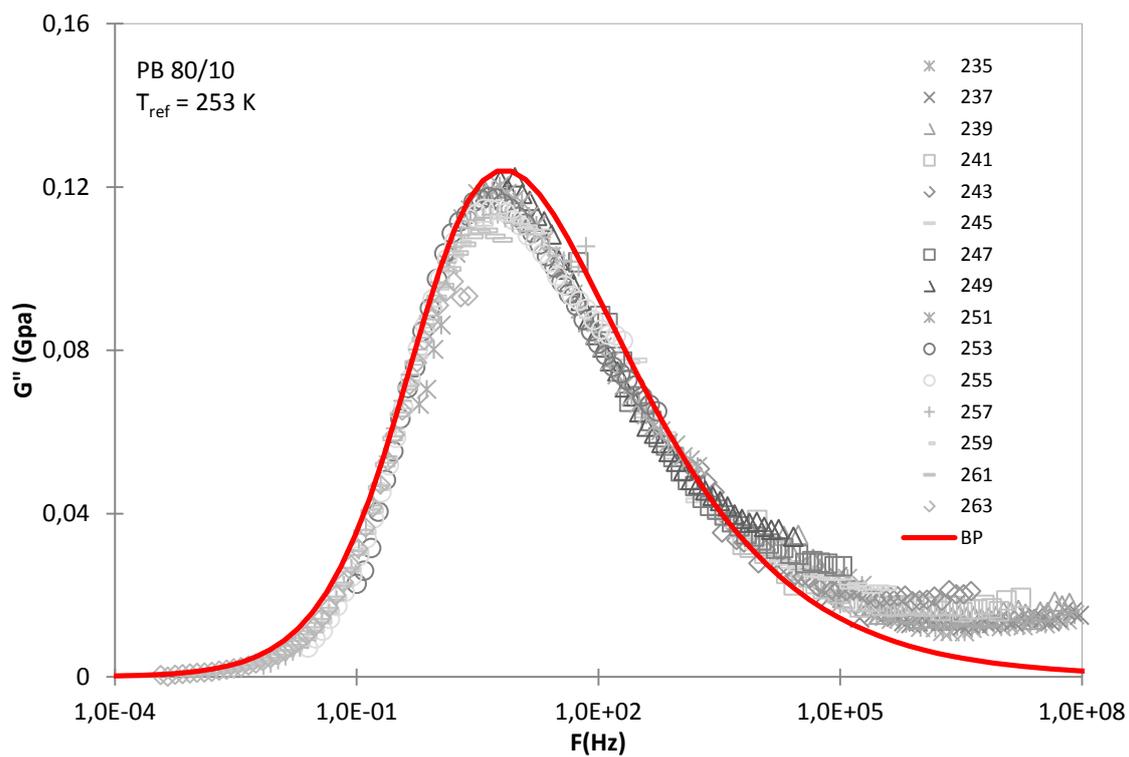


Figure 6: Courbe maitresse en module de perte pour le PB 80/10. Ajustement par le modèle BP.

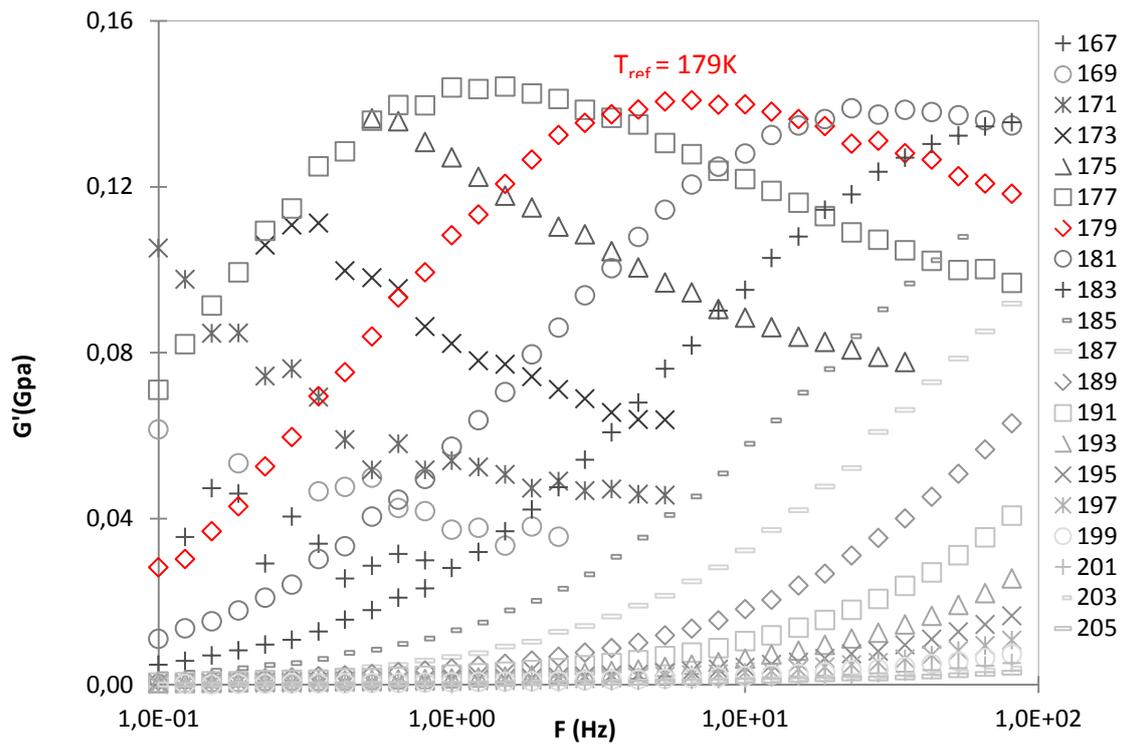


Figure 7: Module de perte du PB 6/58 en fonction de la fréquence pour différentes températures. T_{ref} = 179K.

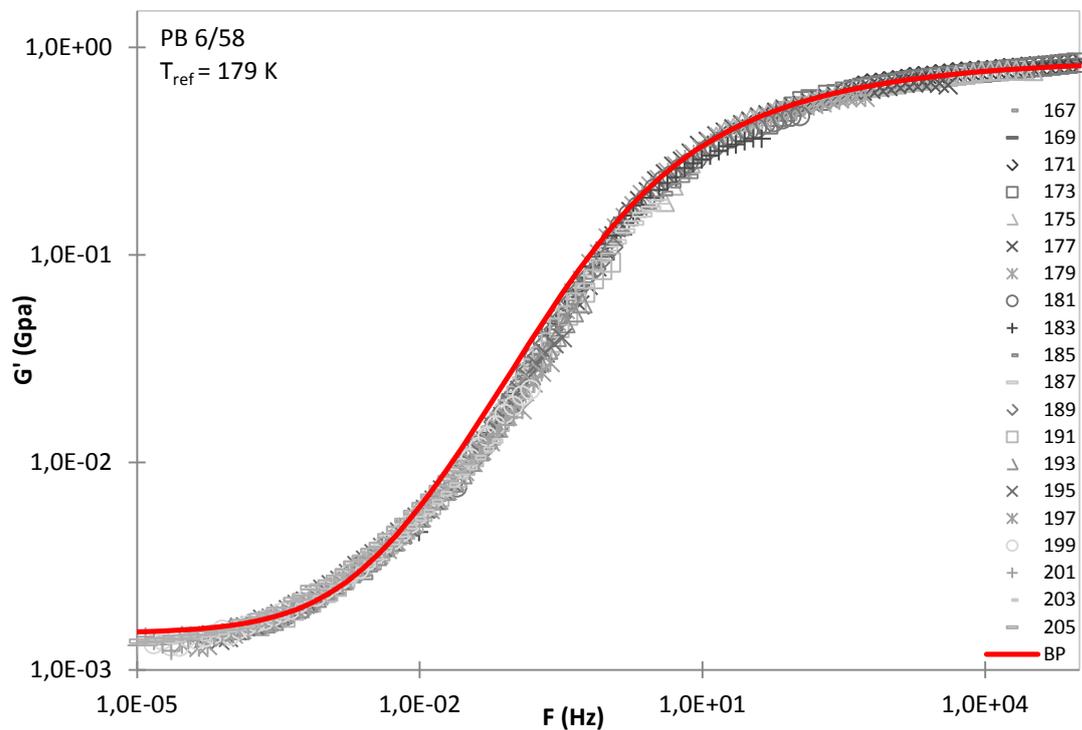


Figure 8: Courbe maitresse en module pour le PB 6/58. Ajustement par la modèle BP.

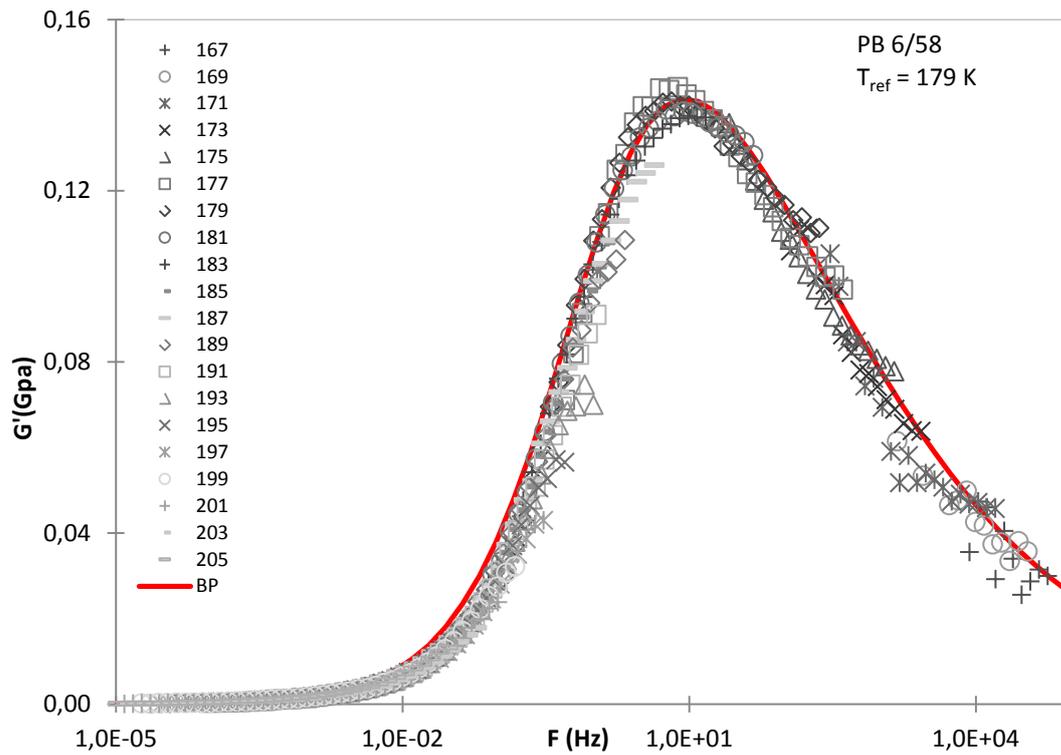


Figure 9: Courbe maitresse en module de perte pour le PB 6/58. Ajustement par le modèle BP.

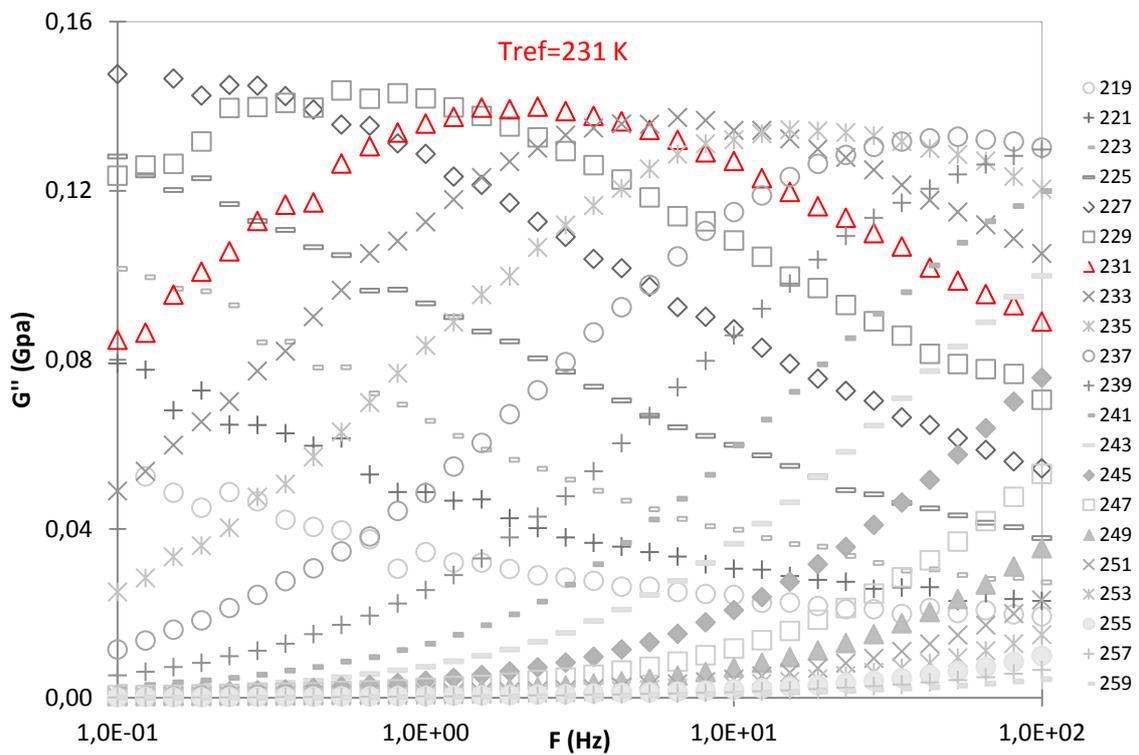


Figure 10: Module de perte du SBR 19/22,5/20 en fonction de la fréquence pour différentes températures. Tref = 231K.

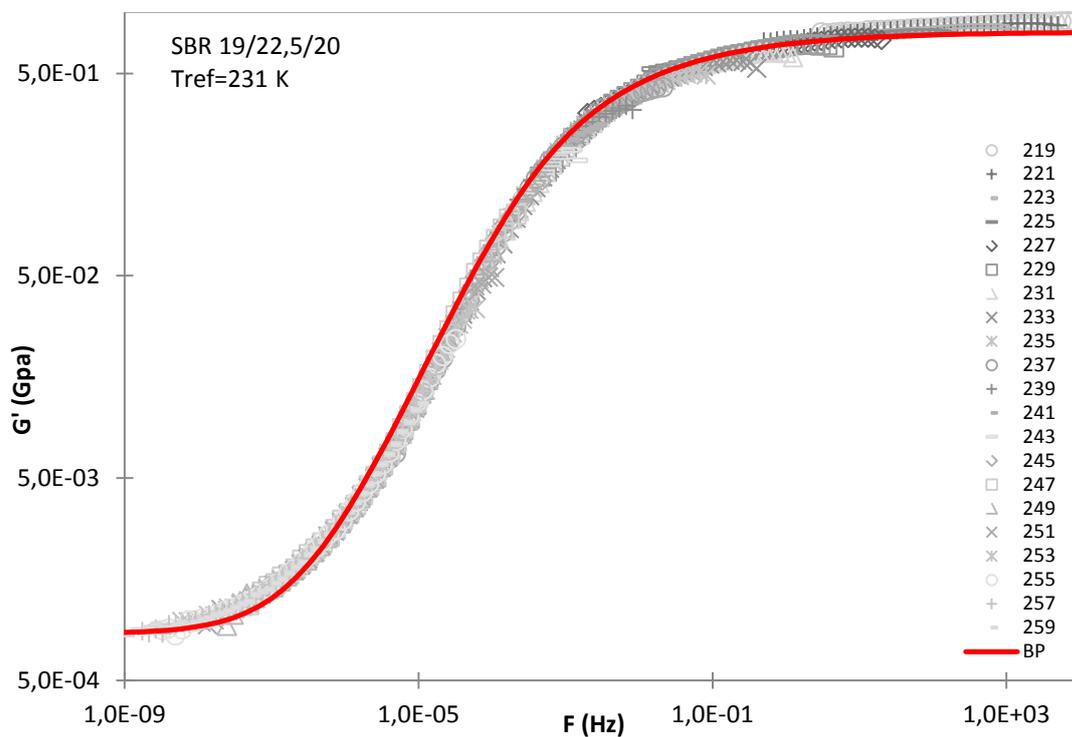


Figure 11: Courbe maitresse en module pour le SBR 19/22,5/20. Ajustement par la modèle BP.

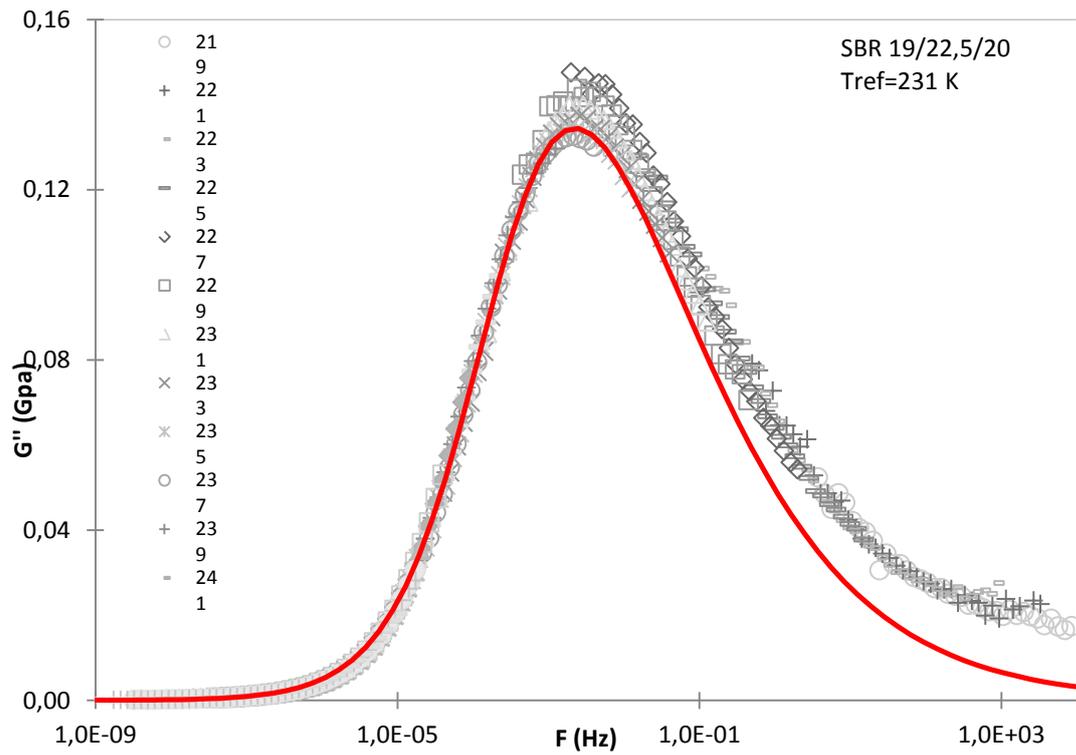


Figure 12: Courbe maitresse en module de perte pour le SBR 19/22,5/20. Ajustement par le modèle BP.

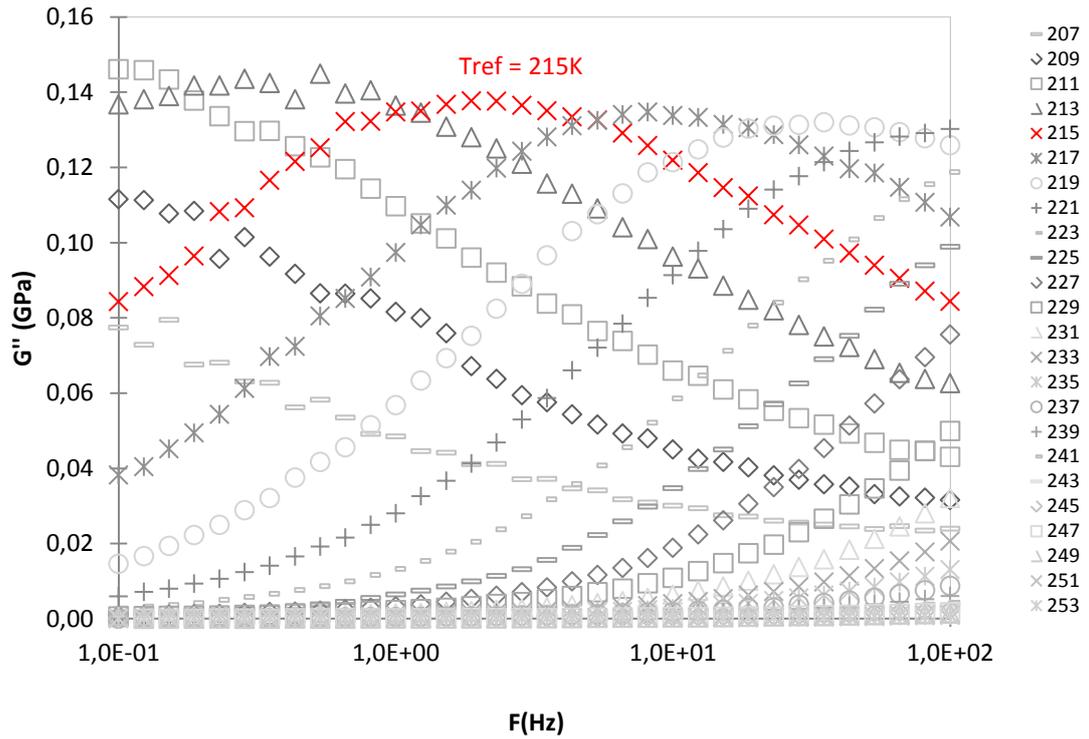


Figure 13: Module de perte du SBR 20/27/13 en fonction de la fréquence pour différentes températures. Tref = 215K.

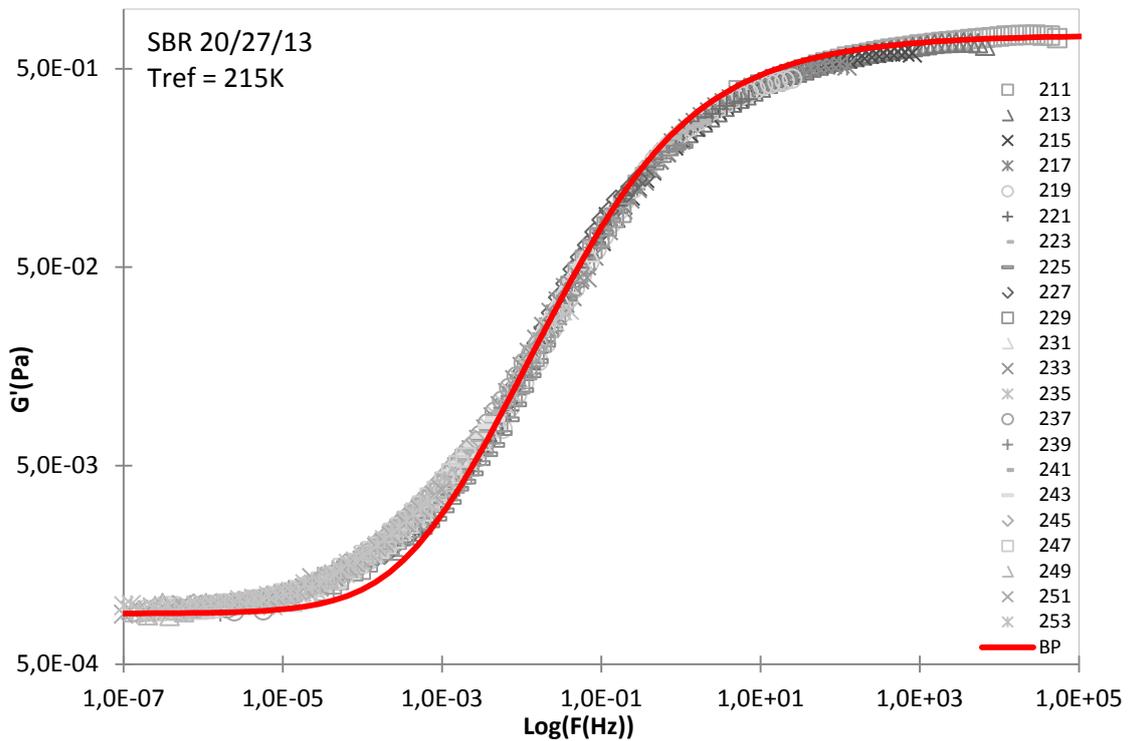


Figure 14: Courbe maitresse en module pour le SBR 20/27/13. Ajustement par la modèle BP.

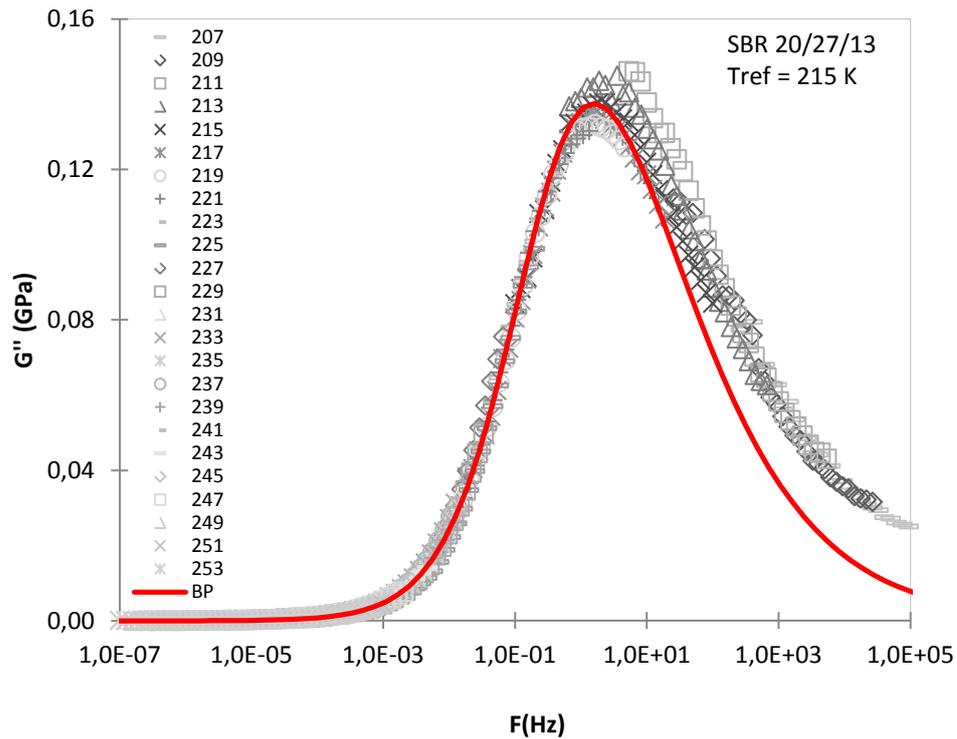


Figure 15: Courbe maitresse en module de perte pour le SBR 20/27/13. Ajustement par le modèle BP.

	Q	G_r	G_{nr}	$\Delta G = G_{nr} - G_r$	χ	χ'
PB 80/10	0,3	5,00E-04	6,90E-01	0,69	-0,32	-0,8
PB 52/22	0,3	7,00E-04	6,00E-01	0,60	-0,35	-0,8
PB 6/58	0,3	1,50E-03	8,70E-01	0,87	-0,30	-0,75
SBR 20/27/13	0,3	9,00E-04	8,60E-01	0,86	-0,34	-0,7
SBR 19/22.5/20	0,3	8,50E-04	8,00E-01	0,80	-0,37	-0,8

Tableau 1: Paramètres d'ajustements par le modèle Bi-Parabolique pour les PB et les SBR 20/27/13 et 19/22,5/20

Isothermes diélectrique

Les courbes suivantes représentent les isochrones obtenues à partir de mesures en spectroscopie diélectrique pour le SBR 48/16/20 et le SBR 19/22.5/20. Les courbes sont ajustées par la loi 3.3.1 décrite dans le chapitre IV.

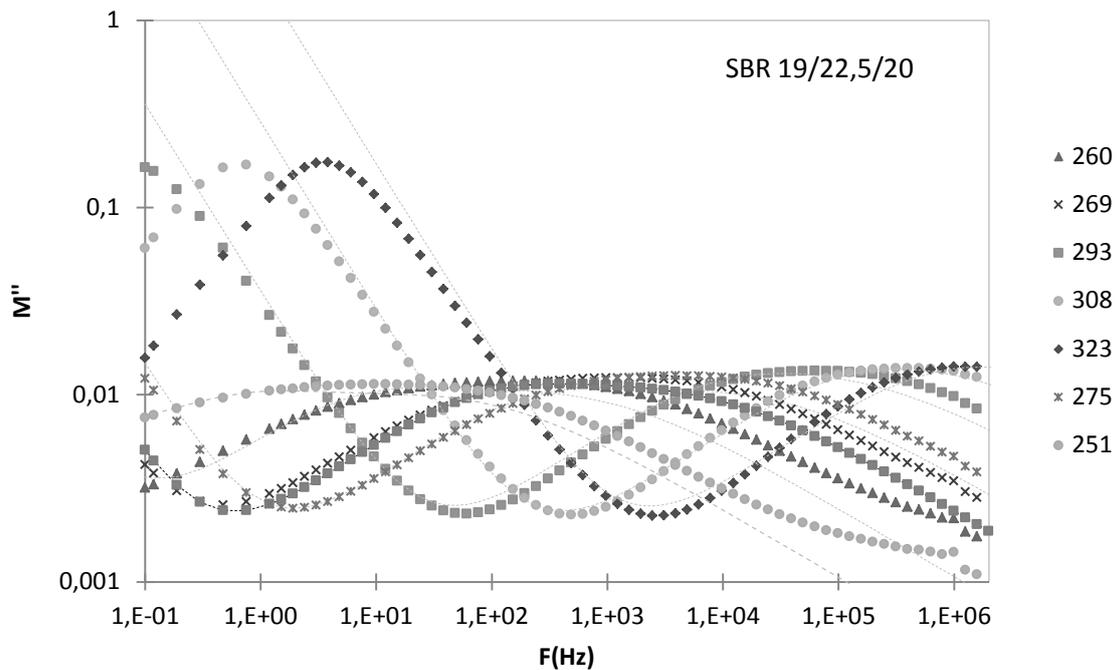


Figure 16: Isothermes en module diélectriques 0,1Hz à différentes températures pour le SBR 19/22,5/20. Ajustement par une somme de KWW.

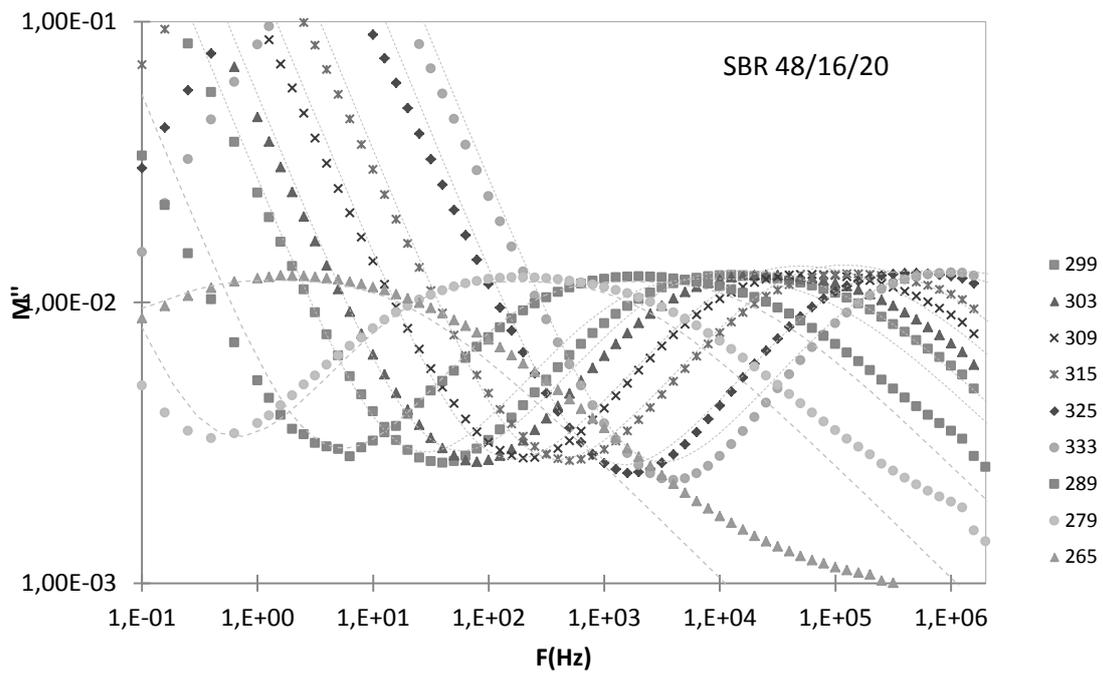


Figure 17: Isothermes en module diélectriques 0,1Hz à différentes températures pour le SBR 48/16/20. Ajustement par une somme de KWW.

CHAPITRE V :

Modification de la mobilité des relaxations principales et secondaires des PB et SBR

« Les deux chapitres précédents étaient consacrés à la compréhension des phénomènes impliqués dans la relaxation basse température (β) mais aussi à l'effet de la microstructure chimique sur l'ensemble des relaxations dans les élastomères PB et SBR. Nous avons vu que la microstructure chimique est un paramètre qui ne permet pas de modifier suffisamment le comportement des relaxations pour dissiper correctement dans la zone Fréquence/Température correspondant à l'adhérence. Nous allons donc utiliser d'autres techniques de modifications des relaxations de nos élastomères : la dilution par des "huiles" ou des "résines" et le mélange de deux SBR précédemment étudiés. Ici, la structure chimique de la chaîne initiale reste donc inchangée, on ajoute juste des « perturbateurs » de mobilité ».

Sommaire

1	Introduction.....	175
2	Résultats	176
2.1	Matériaux étudiés	176
2.2	Effet de la nature du diluant sur les relaxations α et β	178
2.2.1	Relaxation α	178
2.2.2	Relaxation β	188
2.3	Effet du taux de dilution par une huile polaire	193
2.4	Mélange de deux polymères : effet sur les relaxations	196
2.5	Conclusion sur les résultats.....	198
3	Discussion : Comment l'huile polaire TOF modifie les relaxations ?.....	198
3.1	Origine de la relaxation intermédiaire	199
3.2	Relaxation β	200
3.2.1	Hypothèses de départ	200
3.2.2	Analyse des temps de relaxation.....	202
3.2.3	Application du modèle	205
4	Conclusion	207

1 Introduction

Les deux chapitres précédents étaient consacrés à la compréhension des phénomènes impliqués dans la relaxation basse température (β) mais aussi à l'effet de la microstructure chimique sur l'ensemble des relaxations dans les élastomères PB et SBR. Nous avons vu que la microstructure chimique est un paramètre qui ne permet pas de modifier suffisamment le comportement des relaxations pour dissiper correctement dans la zone Fréquence/Température correspondant à l'adhérence. Nous allons donc utiliser d'autres techniques de modifications des relaxations de nos élastomères : la dilution par des "huiles" ou

des "résines" et le mélange de deux SBR précédemment étudiés. Ici, la structure chimique de la chaîne initiale reste donc inchangée, on ajoute juste des « perturbateurs » de mobilité.

Dans la littérature, la plupart des études sur les phénomènes de dilution concernent surtout les polymères de haute Tg et très peu les élastomères (voir Chapitre I). Après mélange avec des plastifiants, la Tg du polymère est abaissée et les temps de relaxation sont plus courts. Les relaxations secondaires peuvent être modifiées de manière totalement différente selon la nature du polymère: c'est ce que l'on observe par exemple lorsque de l'huile tris(2-éthylexhyl)phosphate (TOF) est ajoutée à une matrice tétra-méthyle bisphénol A polycarbonate (TMBPA-PC) ou une matrice bisphénol A polycarbonate (BPA-PC). Le maximum de la relaxation β du TMBPA-PC est décalé vers les basses températures et celui du BPA-PC vers les hautes températures. Dans le cas du BPA-PC, on parle d'anti-plastification de la relaxation secondaire : l'énergie d'activation et le temps moyen de relaxation sont augmentés car il y a couplage entre la molécule diluante et le polymère^{1,2}.

Nous présenterons dans une première partie les résultats des effets sur la mobilité de la dilution par différentes huiles ou résines et sur le taux de diluant introduit. La seconde partie sera consacrée à la compréhension des phénomènes impliqués lors de la dilution par l'huile TOF de nos matériaux.

2 Résultats

2.1 Matériaux étudiés

Nous étudions ici les SBR et PB utilisés dans le chapitre précédent, dilués à 25 pcr par des huiles TOF (tris(2-éthylexhyl)phosphate), RICON (résine de polybutadiène) et TDAE (Tetrakis(diméthylamino)éthylène) ou une résine THER. On utilisera ici le terme d'huile pour les diluants dont la Tg est inférieure à l'ambiante, et le terme de résine pour celui dont la Tg est supérieure à l'ambiante. Le SBR 48/16/20 est choisi comme échantillon de référence pour analyser l'impact du taux d'huile sur les relaxations. Avec ce SBR là, différents taux d'huile TOF seront étudiés : 10, 40 et 80 pcr (chapitre II).

Afin de contrôler la quantité réelle de diluant introduite dans nos élastomères, nous avons réalisé des mesures de gonflement des matériaux dans un solvant. Pour cela nous avons

découpé à l'aide d'un emporte-pièce des pastilles de 7mm de diamètre et d'épaisseur 0,25 mm dans chaque plaque de matériau. Après détermination de la masse initiale (M_i), les échantillons ont été placés dans du xylène pendant 7 jours, pesés (M_g) puis séchés pendant 12h à l'air libre et 12h sous étuve à 60°C. Nous avons alors mesuré la masse sèche (M_s) de chaque échantillon. Afin de vérifier la répétabilité des mesures, trois échantillons ont été prélevés et testés pour chaque matériau. Les mesures du taux de gonflement et de la fraction soluble pour le SBR 48/16/20 dilué par différents taux de TOF sont données dans les Tableau 2-1 et Tableau 2-2:

Tableau 2-1: Résultats des mesures de gonflement au xylène sur le SBR 48/16/20 dilué par TOF.

Quantité d'huile TOF initialement introduite (pcr) (pourcentage massique d'huile introduite initialement)	Fraction soluble $F_{s(x)} = (M_i - M_s)/M_i$	Fraction d'huile extraite ($F_{s_x} - F_{s_0}$)	Taux gonflement $T = 1 + (M_g - M_s/M_s) * (\rho_p/\rho_s)$
0	7,05	0	4,4
10 (9%)	14,9	8	4,9
25 (20%)	23,3	16	5,2
40 (29%)	30,8	24	5,9
80 (45%)	50,1	43	7

* ρ_p est la densité du polymère = 0,96 g/ml et ρ_s est la densité du xylène = 0,86 g/ml

Les taux de gonflement varient peu jusqu'à 25 pcr de diluant introduit, ce qui indique une réticulation peu perturbée par la présence du diluant. L'effet de ce dernier commence à se faire légèrement ressentir pour les taux supérieurs, cela correspond pour 80 pcr d'huile introduite à une variation du taux de réticulation de l'ordre de 35%. On considère que la différence de fraction soluble entre le polymère dilué (F_{s_x}) et le polymère pur (F_{s_0}) correspond à la quantité de diluant extrait du polymère. Les taux effectifs massiques sont donc de 8%, 16%, 24% et 43%, pour des taux initiaux de 9%, 20%, 29% et 45%.

Tableau 2-2: Fraction soluble ($F_{s(x)}$) pour les matériaux dilués par TOF, RICON, THER ou TDAE. Le taux massique effectif d'huile ($F_{s_x} - F_{s_0}$) dans le mélange est donné entre parenthèse.

	PUR	THER	TDAE	TOF	RICON
PB 80/10	4,9			22,2	

				(17%)	
PB 6/58	6,4			24,0 (18%)	21,5 (17%)
SBR 20/27/13	6,5	23,0 (17%)		24,1 (17%)	16,1 (16%)
SBR 19/22,5/20	7,4		22,5 (15%)	23,5 (16%)	16,8 (17%)
SBR 48/16/20	7,0			23,3 (16%)	15,0 (16%)
mélange 50/50 SBR 20/27/13 et 48/16/20	6,3				

Le même travail est réalisé pour les autres matériaux dilués (Tableau 2-2). Comme précédemment, on trouve des taux massique effectifs compris entre 15 et 18 % lorsque 25 pcr sont introduits. On voit ainsi que le taux massique effectif est plus faible que le taux de diluant que nous souhaitons introduire dans le matériau, ce qui peut s'expliquer par une perte lors du procédé de mise en œuvre (une partie de l'huile pourrait rester à la surface des parois du mélangeur interne par exemple).

2.2 Effet de la nature du diluant sur les relaxations α et β

Nous allons d'abord étudier les matériaux dilués à 25 pcr de diluant, en fonction de la nature du diluant. Nous avons vu dans la bibliographie que la dilution par des huiles avait des conséquences différentes selon la relaxation étudiée. Nous allons donc séparer les résultats en deux parties : l'effet sur la relaxation α et l'effet sur la β .

2.2.1 Relaxation α

2.2.1.1 Isochrones mécaniques

Les trois graphes suivants (Figure 2-1; Figure 2-2 et Figure 2-3) montrent respectivement la tangente de l'angle de perte en fonction de la température à 0,1Hz pour le SBR 48/16/20 pur et dilué par les huiles TOF et RICON, le SBR 19/22,5/20 pur et dilué par les huiles TOF, RICON et TDAE, et enfin le SBR 20/27/13 pur et dilué par les huiles TOF, RICON et la résine THER.

Plusieurs choses sont à noter : Les amplitudes des relaxations α des polymères dilués sont identiques et sont toutes plus élevées que celles des SBR purs. Cela pourrait provenir dans certains cas de la suppression de la relaxation haute température telle que celle observée autour de 280K avec le SBR 48/16/20. On constate aussi une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur de la relaxation après ajout d'huile.

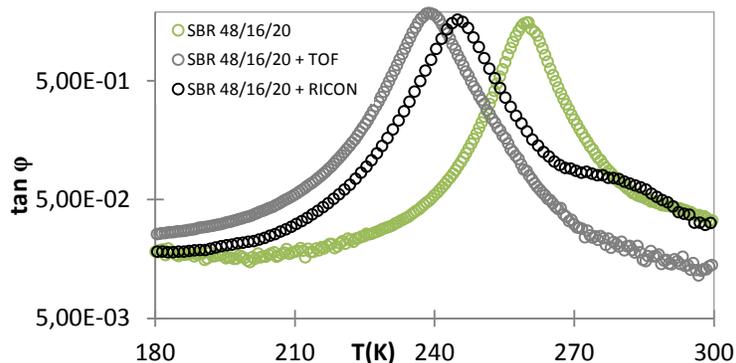


Figure 2-1: Relaxation α . Angle de perte mécanique en fonction de la température pour le SBR 48/16/20 pur et dilué par TOF et RICON.

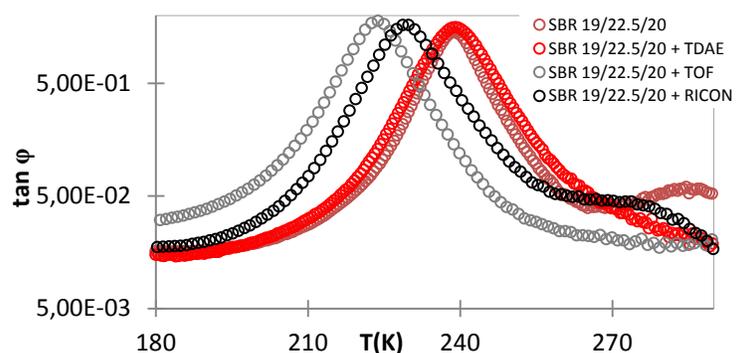


Figure 2-2: Relaxation α . Angle de perte mécanique en fonction de la température pour le SBR 19/22,5/20 et dilué par TOF, RICON et TDAE.

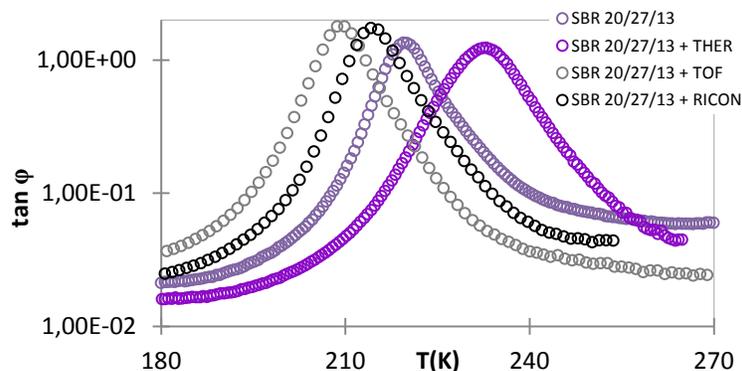


Figure 2-3: Relaxation α . Angle de perte mécanique en fonction de la température pour le SBR 48/16/20 pur et dilué par TOF, RICON et THER.

Pour le PB 80/10 on constate avec la dilution par le TOF, les mêmes effets que précédemment (Figure 2-4) à savoir un décalage du pic vers les basses températures, un élargissement de la relaxation et une augmentation de l'amplitude. On constate sur la même figure un épaulement à 180K, après dilution par TOF, sur lequel nous reviendrons plus loin. Le PB 6/58 ayant une T_g de l'ordre de celle des huiles de dilution, aucun phénomène de plastification n'est notable (Figure 2-5).

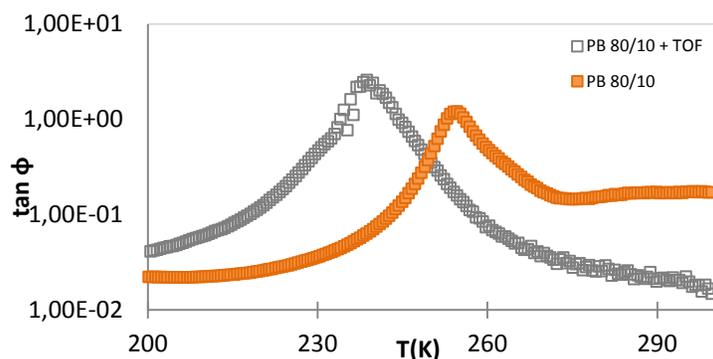


Figure 2-4: Relaxation α . Angle de perte mécanique en fonction de la température pour le PB 80/10 pur et dilué par TOF.

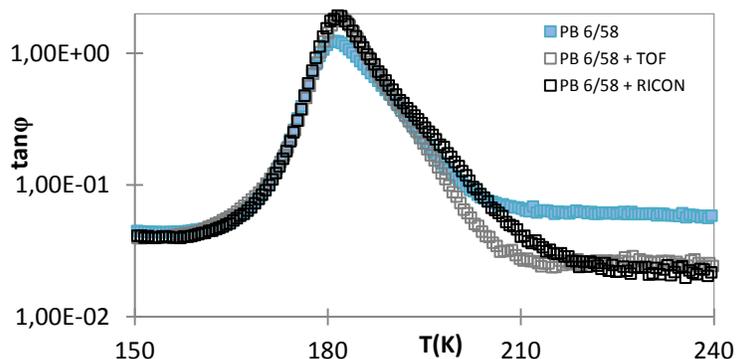


Figure 2-5: Relaxation α . Angle de perte mécanique en fonction de la température pour le PB 6/58 pur et dilué par TOF et RICON.

Dans l'ensemble, les relaxations principales sont peu modifiées par l'ajoute d'huile, en dehors des modifications de leur température et donc de la température de transition vitreuse.

D'après la littérature, la température de transition vitreuse des mélanges devrait suivre, en première approximation, la loi de Fox³:

$$\frac{1}{Tg_{mélange}} = \frac{\varphi_{diluant}}{Tg_{diluant}} + \frac{\varphi_{polymère}}{Tg_{polymère}}$$

$\varphi_{diluant}$ et $\varphi_{polymère}$ étant respectivement la fraction massique du diluant et du polymère.

Le Tableau 2-3 suivant donne les résultats des calculs pour les différents mélanges, en utilisant pour la Tg des polymères purs et des diluants, des valeurs obtenues par DSC fournie par MICHELIN. Nous avons également reporté dans le même tableau la température de relaxation T_{α} (estimée comme la température au maximum du pic de G'' mesuré à 0,1 Hz. On constate un bon accord entre températures calculées et T_{α} . Cette dernière, on l'a vu plus haut, est en effet d'autant plus basse que la Tg de l'huile est basse ; *a contrario*, lorsqu'on ajoute la résine THER (Tg supérieure à l'ambiante), la Tg du matériau augmente.

Tableau 2-3: Tg(K) des matériaux purs et Tg(K) des matériaux dilués à 25pcr calculés à partir de la loi de Fox. La Tg $_{\alpha}$ (K) des diluants est donnée entre parenthèse.

Matériau/diluant	pur	TOF (163K)	RICON (193K)	THER (345K)	TDAE (223K)
SBR 48/16/20	248	219 (222)	232 (232)		
SBR 19/22,5/20	223	204 (208)	215 (218)		223 (229)
SBR 20/27/13	208	195 (201)	204 (207)	231 (229)	
PB 6/58	173	170 (172)	(172)		
PB 80/10	251	221 (225)			

2.2.1.2 Isochrones diélectriques

Les mêmes matériaux ont été étudiés par spectroscopie diélectrique. Les angles de pertes diélectriques à 1000 Hz sont comparés dans les graphiques ci-dessous (Figure 2-6, Figure 2-7 et Figure 2-8). Les effets de la dilution par l'huile polaire TOF sur les mesures diélectriques sont différents de ceux mis en évidence en spectroscopie mécanique: la tangente de l'angle de perte diélectrique augmente sous forme de fond continu qui passe de 1.10^{-3} à 5.10^{-3} . Pour les autres huiles on ne remarque pas de changement de forme de la relaxation après dilution, seule la position du maximum est déplacée en fonction de la Tg de l'huile.

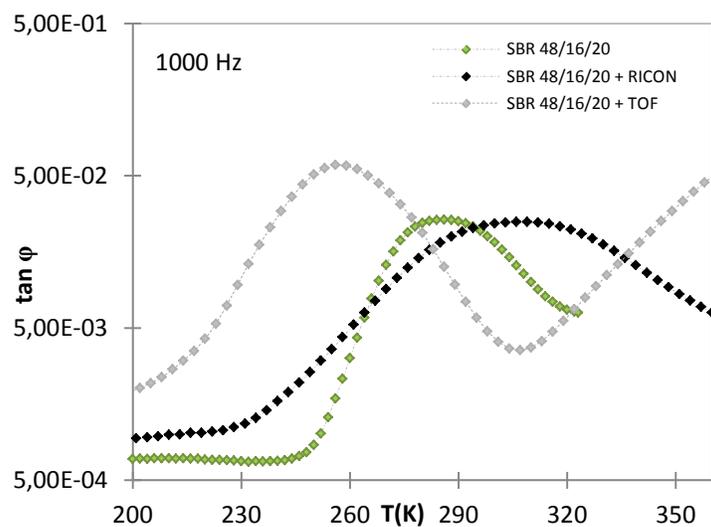


Figure 2-6: Relaxation α . Angle de perte diélectrique pour le SBR 48/16/20 pur et dilué par 25 pcr de TOF ou de RICON.

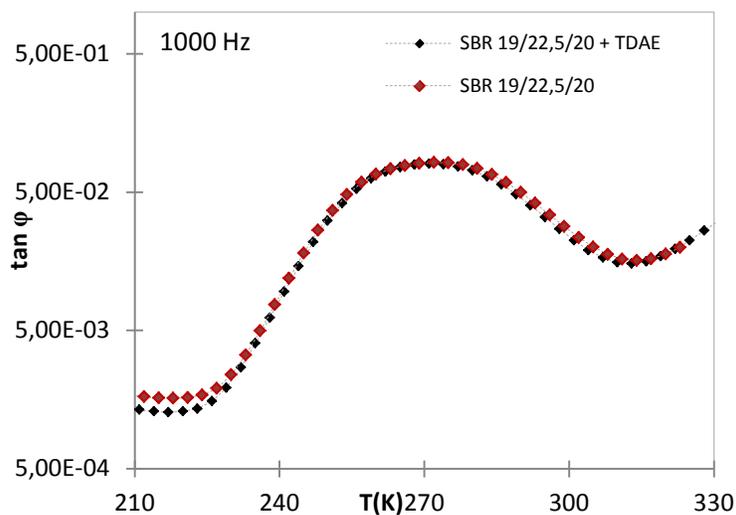


Figure 2-7: Relaxation α . Angle de perte diélectrique pour le SBR 19/22,5/20 pur et dilué par 25 pcr de TDAE.

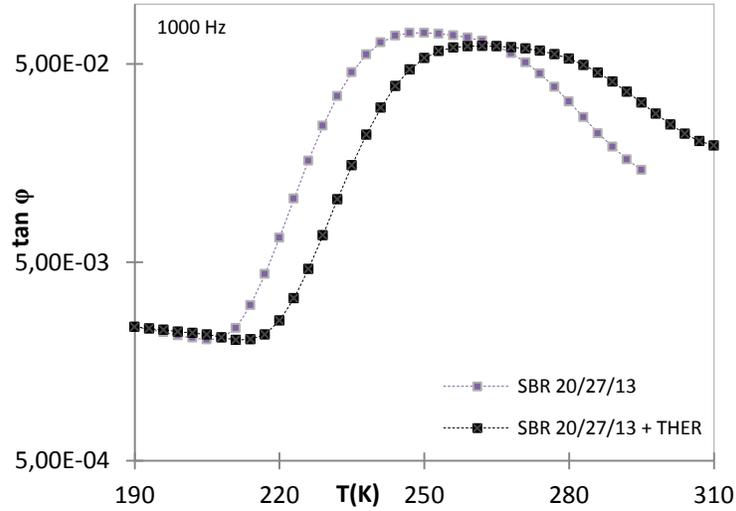
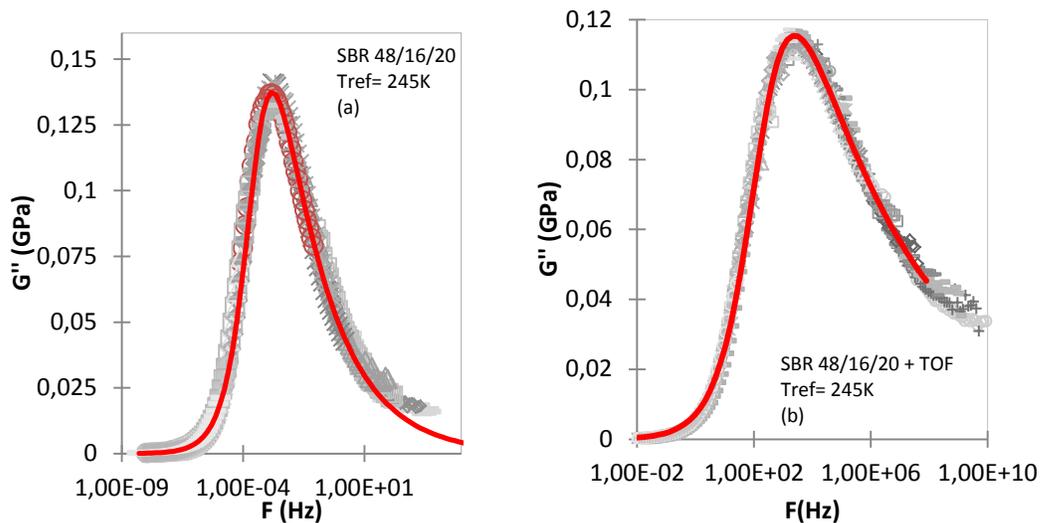


Figure 2-8: Relaxation α . Angle de perte diélectrique pour le SBR 20/27/13 pur et dilué par 25 pcr de THER.

2.2.1.3 Temps de relaxation α

Des balayages en fréquence ont été réalisés dans la zone de température de la relaxation α , (173-263K) en traction/compression (sur la machine MDCC2, cf. chapitre 2, les modules en traction ont été converti en module de torsion) et en spectroscopie diélectrique. Les courbes maitresses mécaniques pour le SBR 48/16/20 pur et dilué par le TOF ou le RICON sont données ci-dessous à une température de référence $T_{ref} = 247K$. La loi Havriliak-Negami (HN)⁴ est utilisée pour ajuster ces courbes (Figure 2-9).



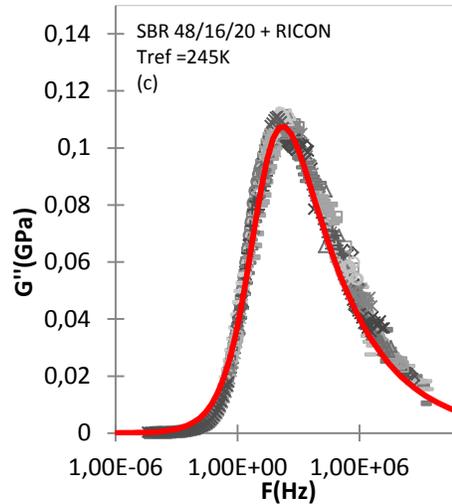


Figure 2-9: Relaxation α . Courbe maitresse en module de perte G'' (GPa) pour le SBR 48/16/20 pur (a), dilué par 25 pcr de TOF (b) et par 25 pcr de RICON (c). Ajustement par la loi HN (rouge).

Les paramètres HN sont donnés dans le Tableau 2-4:

Tableau 2-4: Paramètres d'ajustement par HN des trois courbes maitresses mécaniques en G'' du SBR 48/16/20 pur et dilué à 25 pcr.

	SBR 48/16/20	SBR 48/16/20 + TOF	SBR 48/16/20 + RICON
β_{HN}	0,3	0,3	0,3
α_{HN}	0,7	0,5	0,5
ΔG	0,85	0,95	0,9

Le coefficient β ne change pas après dilution. Par contre, le coefficient α diminue (en gras dans le tableau), ce qui signifie une augmentation de l'asymétrie de la courbe. L'augmentation de l'amplitude provient de la suppression des relaxations supérieures à T_g . Pour les autres SBR (Tableau 2-5), les constatations sont les mêmes : on observe une augmentation de l'asymétrie et de l'amplitude de la relaxation α .

Tableau 2-5: Relaxation α . Paramètres d'ajustements par HN des trois courbes maitresses en G'' pour le SBR 20/27/13 pur et dilué à 25 pcr et le SBR 19/22.5/20 pur et dilué à 25 pcr.

	SBR 19/22,5/20	SBR 19/22,5/20 + TOF	SBR 19/22,5/20 + TDAE	SBR 20/27/13	SBR 20/7/13+ THER
β_{HN}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
α_{HN}	0,7	0,5	0,65	0,7	0,5
ΔG	0,85	1	0,95	0,85	1

Du tracé de ces courbes maitresses, on peut déduire l'évolution de leur temps de relaxation mécaniques avec la température. Ils convergent tous vers un seul et même temps (1.10^{-13} s) correspondant au temps de Debye⁵ (Figure 2-10). Ce temps est le même avant et après dilution. L'ajustement par une loi VFT montre que le coefficient B n'augmente que légèrement après dilution par TOF de 850 à 900 pour SBR 19/22,5/20 et de 900 à 1000 pour SBR 48/16/20. Il augmenterait ainsi plus pour le matériau avec le plus fort taux de vinyle, c'est-à-dire celui le plus susceptible d'interagir avec le TOF, étant en cela cohérent avec la littérature. Les autres huiles ou résines n'ont pas d'effet autre que la modification de la Tg.

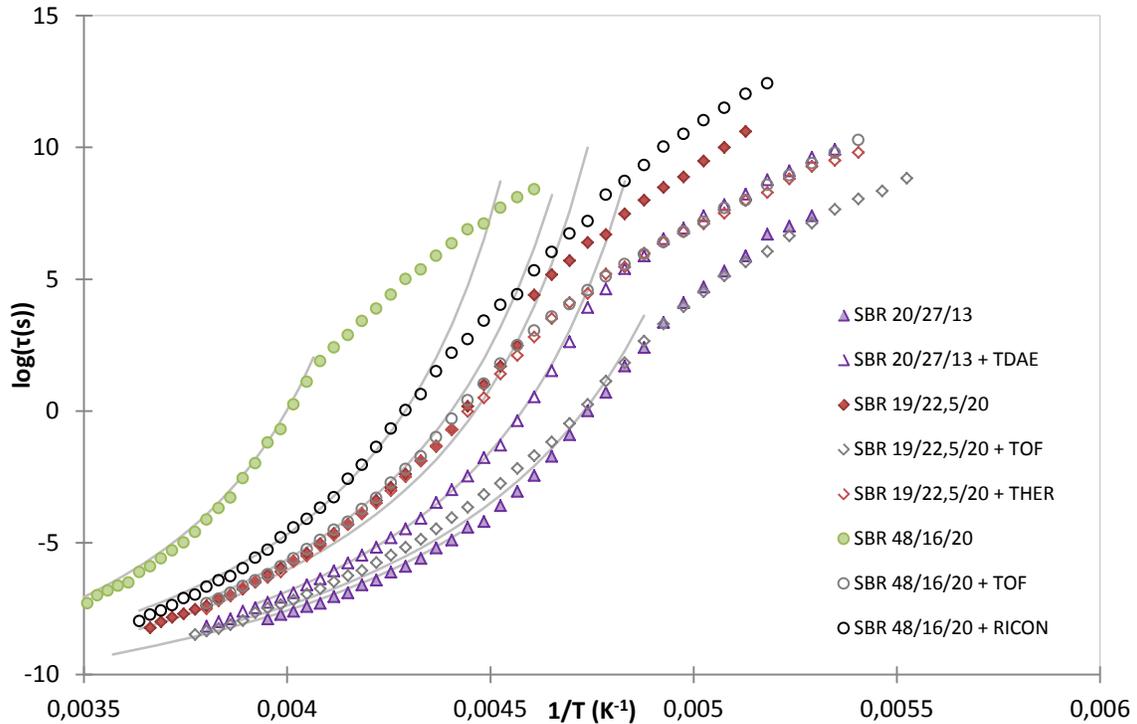


Figure 2-10: Relaxation α . Evolution des temps de relaxation mécanique en fonction de l'inverse de la température pour le SBR purs et dilués à 25 pcr.

On peut comparer les temps de relaxation mécaniques et ceux de relaxations diélectriques (Figure 2-11, Figure 2-12 et Figure 2-13). Les temps en spectroscopie diélectrique sont déterminés à partir des maxima d'isothermes en module M'' (annexes). Comme dans le chapitre IV, on retrouve une différence notable entre les temps selon le type de sollicitation : les temps sont plus longs en spectroscopie diélectrique. Cet écart s'explique probablement par la largeur du pic en diélectrique. On constate néanmoins, comme en mécanique, que l'évolution des temps de relaxation α avec la température est peu modifiée après dilution, quel que soit le types de diluant (huile, résine...) et le polymère.

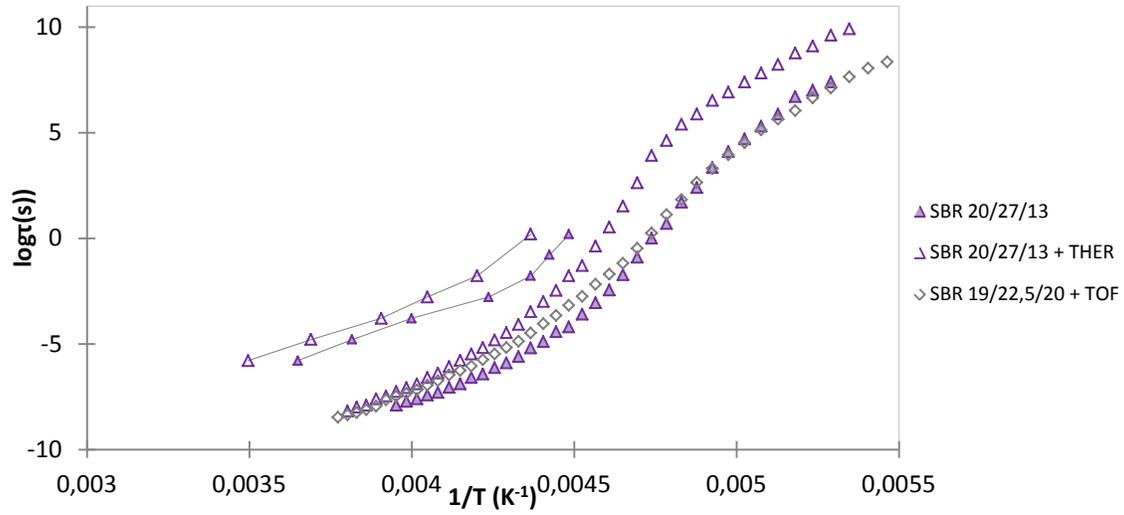


Figure 2-11: Relaxation a : Comparaison entre l'évolution des temps de relaxation mécanique et diélectrique (trait) pour le SBR 20/27/13 pur et dilué à 25 pcr.

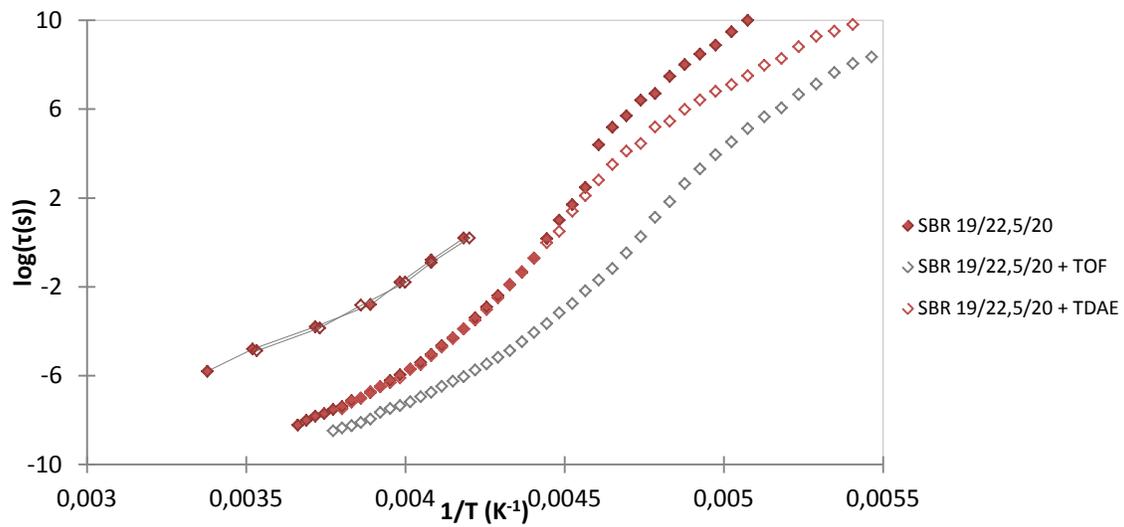


Figure 2-12: Relaxation a : Comparaison entre l'évolution des temps de relaxation mécanique et diélectrique (trait) pour le SBR 19/22,5/20 pur et dilué à 25 pcr.

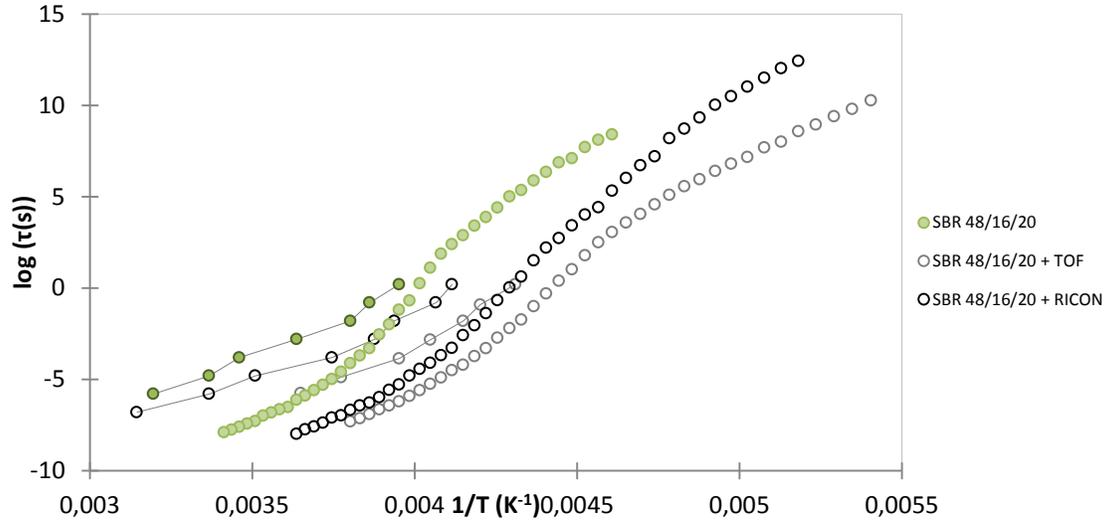


Figure 2-13: Relaxation α : Comparaison entre l'évolution des temps de relaxation mécanique et diélectrique (trait) pour le SBR 48/16/20 pur et dilué à 25 pcr.

2.2.2 Relaxation β

2.2.2.1 Isochrones mécaniques

Nous allons à présent regarder l'effet des dilutions sur les relaxations basses températures. Pour le SBR 48/16/20 dilué par l'huile TOF, le maximum de la relaxation β se situe à 109K, une autre relaxation est visible à partir de 150K et se termine sous la relaxation α (Figure 2-14). Seule leur déconvolution permettra de déterminer précisément l'amplitude de ces relaxations. La dilution par l'huile RICON ne modifie pas le maximum de la relaxation β qui se situe toujours à 130K, par contre son amplitude est légèrement augmentée.

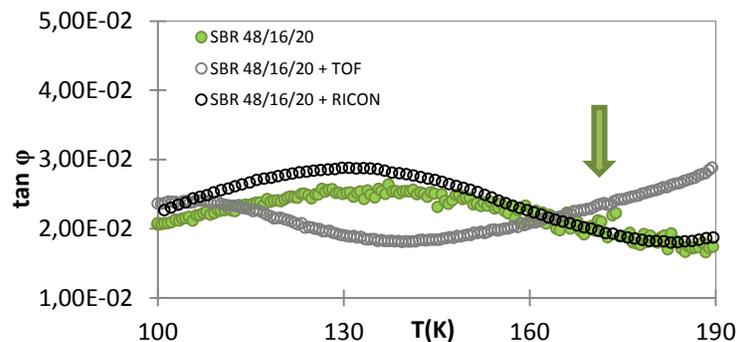


Figure 2-14: Relaxation β : Angle de perte mécanique à 0,1 Hz en fonction de la température pour le SBR 48/16/20 pur et dilué à 25 pcr par TOF et RICON.

L'effet de l'huile TDAE sur la relaxation β du SBR 19/22,5/20 est négligeable (Figure 2-15). Le maximum de la relaxation β après dilution par TOF est abaissé à 112K et comme pour le SBR 48/16/20, on retrouve une relaxation intermédiaire qui débute vers 150K. Les conséquences de la dilution par l'huile RICON sont les mêmes que pour le SBR 48/16/20 : une légère augmentation de l'amplitude de la relaxation sans changements de sa position, ni de sa largeur.

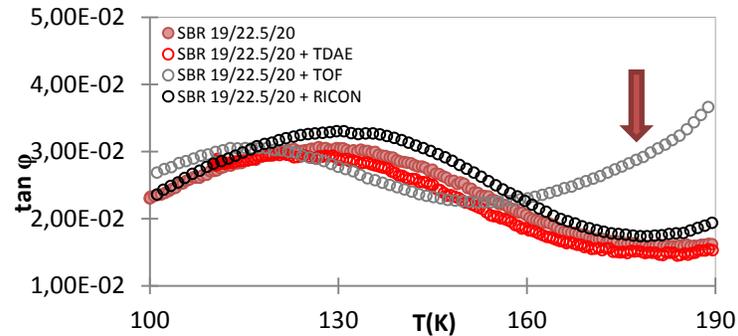


Figure 2-15: Relaxation β : Angle de perte mécanique à 0,1 Hz en fonction de la température pour le SBR 19/22,5/20 pur et dilué à 25 pcr par TOF, RICON et TDAE.

Pour le SBR 20/27/13, le maximum du pic de l'angle de perte de la relaxation β se situe à 118K après dilution par TOF (Figure 2-16: *Relaxation β . Angle de perte mécanique à 0,1Hz en fonction de la température pour le SBR 20/27/13 pur et dilué à 25 pcr par TOF, RICON et THER.* . La partie haute température de la relaxation est tronquée. La relaxation entre α et β est moins visible que pour les autres polymères, sûrement du fait de la proximité de ces deux relaxations. L'amplitude de la relaxation β , après dilution par la résine THER est légèrement plus faible.

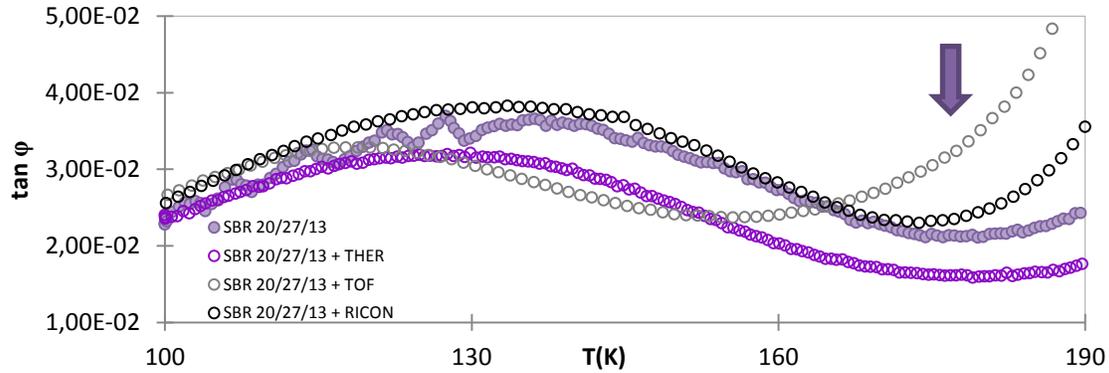


Figure 2-16: Relaxation β . Angle de perte mécanique à 0,1Hz en fonction de la température pour le SBR 20/27/13 pur et dilué à 25 pcr par TOF, RICON et THER.

Pour le PB 6/58 pur et dilué, la relaxation β est visible entre 100 et 160K (Figure 2-17). Très peu de modifications sont à noter sur ce polymère quand il est dilué par du TOF ou du RICON, excepté une diminution de l'amplitude de relaxation à hautes températures.

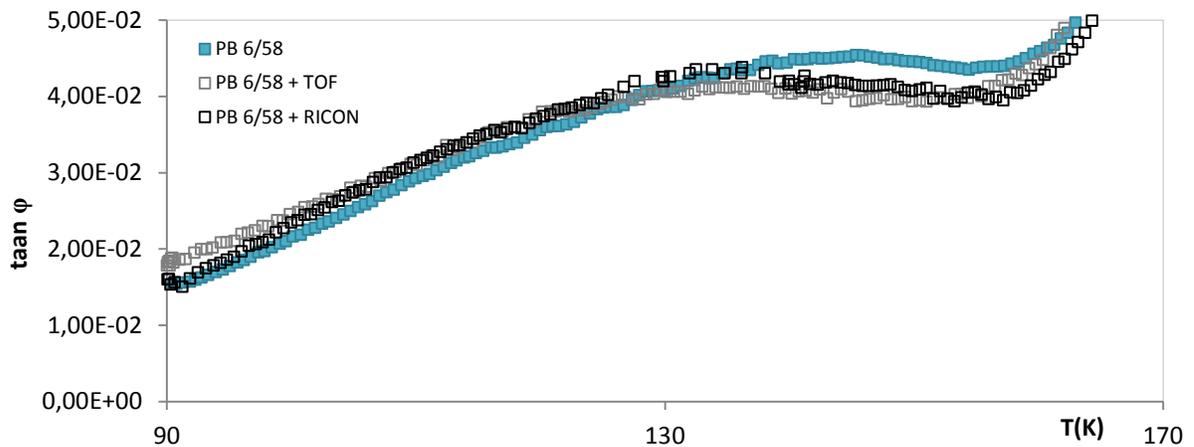


Figure 2-17: Relaxation β . Angle de perte mécanique à 0,1Hz en fonction de la température pour le PB 6/58 pur et dilué à 25 pcr par TOF et RICON.

Au contraire, le PB 80/10 voit sa relaxation β totalement modifiée après ajout de TOF; le maximum semble apparaître aux alentours de 100K contre 166K pour le PB pur (Figure 2-18). La relaxation qui s'étalait jusqu'à 215K se termine vers 140K pour laisser place à une autre relaxation.

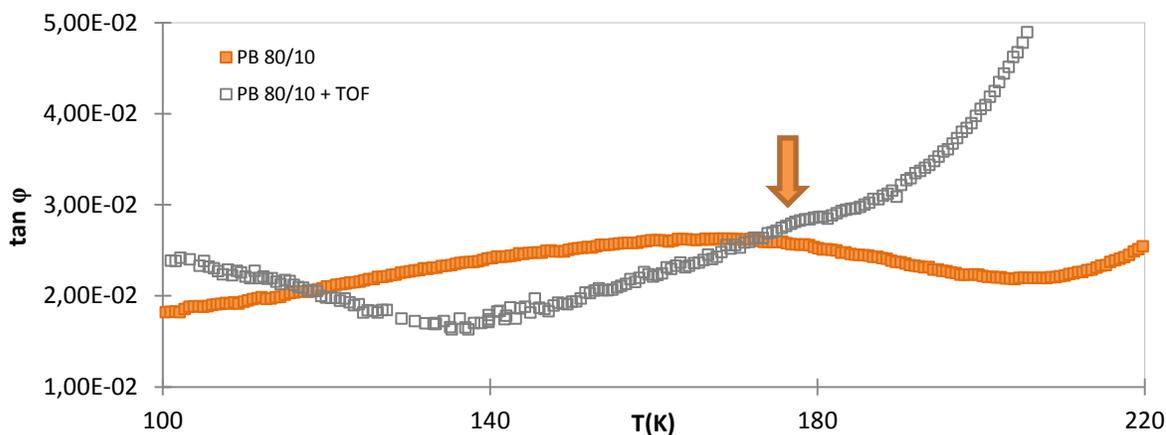


Figure 2-18: Relaxation β . Angle de perte mécanique à 0,1Hz en fonction de la température pour le PB 80/10 pur et dilué à 25 pcr par TOF.

Donc à première vue, l'huile TOF est la seule à avoir un impact notable sur les relaxations secondaires, et ceci sur tous les polymères étudiés à l'exception notable du PB 6/58 : cela se manifeste par une partie haute température qui est tronquée et une partie basse température amplifiée. De plus, une relaxation supplémentaire apparaît entre les relaxations α et β . Les autres huiles et/ou résines n'ont pas d'impact significatif.

2.2.2.2 Isochrones diélectriques

En diélectrique, plusieurs choses sont à noter :

- L'effet de l'huile TOF sur la relaxation β est le même (Figure 2-19) que celui observé en mécanique, à savoir une suppression de sa partie haute température ce qui conduit à une diminution de sa largeur à mi-hauteur et de la température au maximum du pic (11K). La signature de cette huile n'est pas la même qu'en spectroscopie mécanique : aucune relaxation entre α et β n'est visible, par contre l'angle de perte est multiplié par 10 sur tout le spectre en température (fond continu).
- L'huile RICON n'a aucun effet sur la mobilité basse température (Figure 2-20 et Figure 2-21), de même que la résine THER (Figure 2-21) ; l'huile TDAE quant à elle diminue légèrement l'amplitude de la relaxation (de 0,002 à 0,0018) (Figure 2-20).

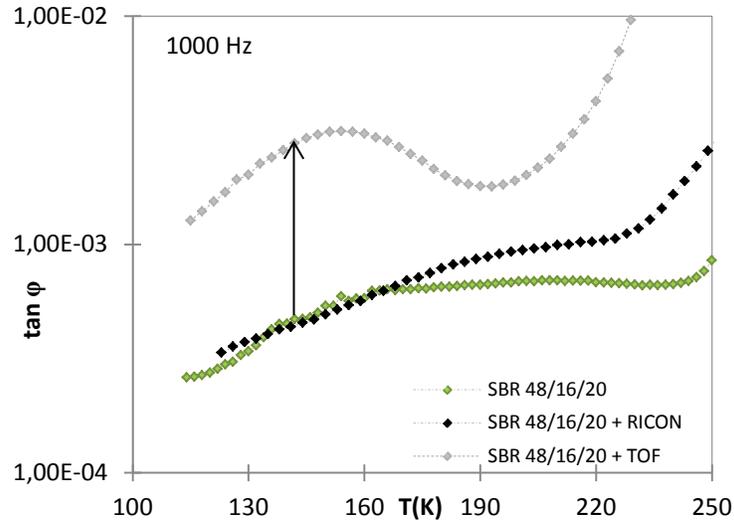


Figure 2-19: Relaxation β . Angle de perte diélectrique 1000Hz pour le SBR 48/16/20 pur et dilué à 25 pcr par TOF et RICON.

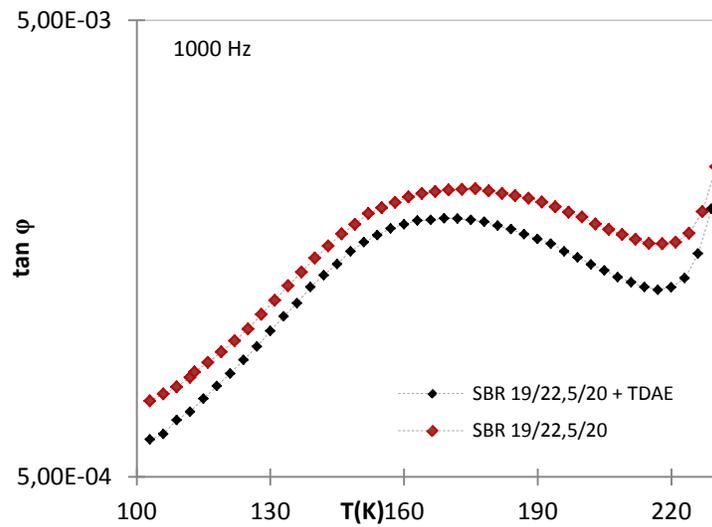


Figure 2-20: Relaxation β . Angle de perte diélectrique 1000Hz pour le SBR 19/22,5/20 pur et dilué à 25 pcr par TDAE.

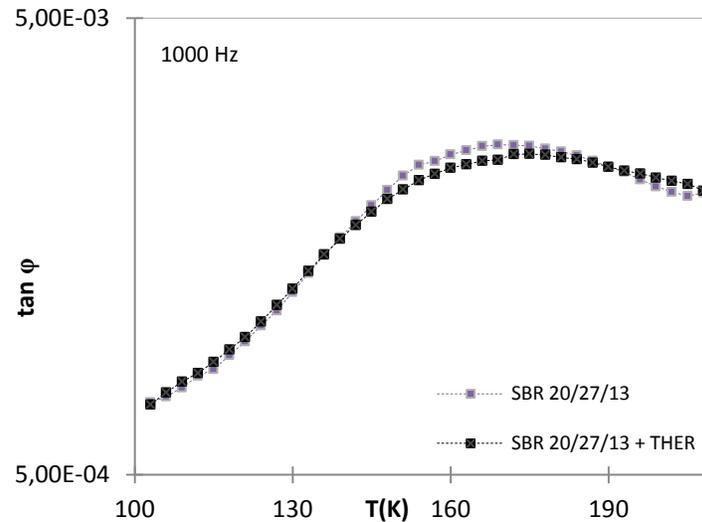


Figure 2-21: Relaxation β . Angle de perte diélectrique 1000Hz pour le SBR 20/27/13 pur et dilué à 25 pcr par THER.

Pour résumer, en spectroscopie diélectrique aussi, seule l'huile TOF modifie significativement les relaxations β , même si les modifications qu'elle apporte sont quelques peu différentes de ce qu'on observe sous sollicitation mécanique.

2.3 Effet du taux de dilution par une huile polaire

Le SBR 48/16/20 est maintenant dilué par l'huile TOF à des taux variables pour étudier l'effet du taux de dilution par une huile polaire sur les relaxations de cet élastomère. Une diminution de T_g entraîne une diminution de la température au maximum de module de perte, T_α (Figure 2-22). L'augmentation de la largeur de la relaxation principale est peut-être due à la présence de la relaxation intermédiaire. On constate d'ailleurs que l'amplitude de cette relaxation augmente au fur et à mesure qu'on ajoute de l'huile. La T_g attendue des mélanges, et calculée par la loi de Fox est comparée à la température T_α Tableau 2-6. On constate un excellent accord.

Tableau 2-6: $T_g(K)$ des mélanges en fonction du pourcentage effectif massique d'huile (%).

Taux de dilution	0	8	16	24	43
T_g (K) Fox	248	238	228	220	202
T_α (K) G''_{max}	252	240	228	217	198

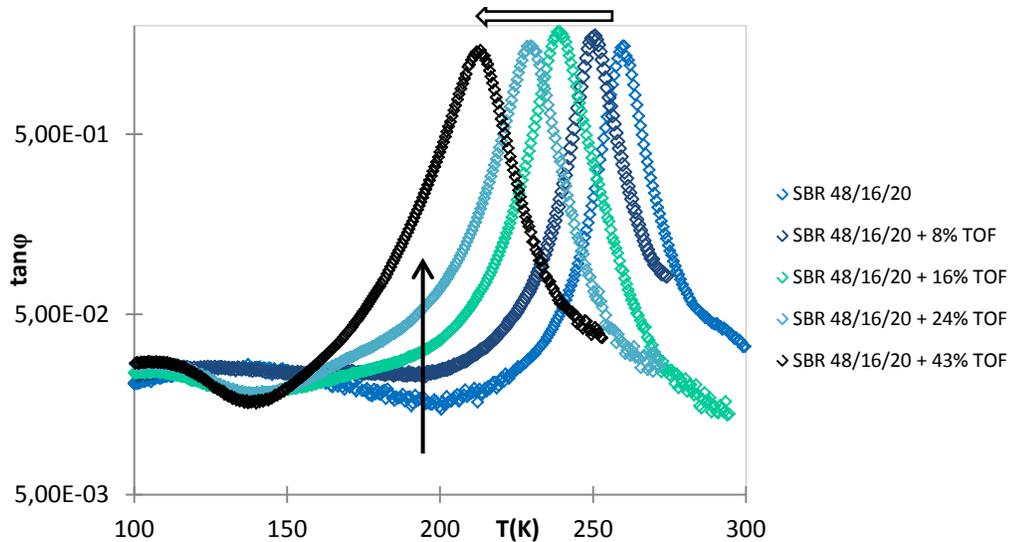


Figure 2-22: Relaxation α . Angle de perte mécanique à 0,1 Hz en fonction de la température pour les différents taux de dilution effectif massique du SBR 48/16/20.

Pour la relaxation β (Figure 2-23), on remarque que le phénomène de suppression de sa partie haute température est dépendant du taux d'huile :

- Pour 8% de dilution, l'amplitude de la relaxation secondaire est proche de celle de la relaxation intermédiaire, cela conduit à un « plateau » à $2,5 \cdot 10^{-3}$; l'angle de perte à 100K augmente légèrement et passe de $2 \cdot 10^{-2}$ à $2,3 \cdot 10^{-2}$.
- A partir de 16%, la partie haute température disparaît, seule la partie basse température subsiste et est de même amplitude qu'à 8% de dilution. La relaxation intermédiaire augmente.
- Pour 24% et 43%, l'angle de perte à 100K est de $2,6 \cdot 10^{-3}$ et la largeur de la relaxation reste la même : elle se termine vers 138K. Notons que pour le SBR 48/16/20 pur, l'angle de perte à 138K est de $2,5 \cdot 10^{-3}$, contre $1,6 \cdot 10^{-3}$ pour les taux de dilution supérieurs à 16%. La relaxation intermédiaire semble continuer d'augmenter.

On retient donc que l'augmentation du taux d'huile entraîne une diminution de la partie haute température de la relaxation β et une augmentation de la partie basse température jusqu'à un certain seuil, atteint pour 24% de dilution. Au-delà de cette valeur, on ne note plus d'effet notable en spectrométrie mécanique. Par ailleurs, la relaxation intermédiaire voit son intensité augmenter avec le taux d'huile.

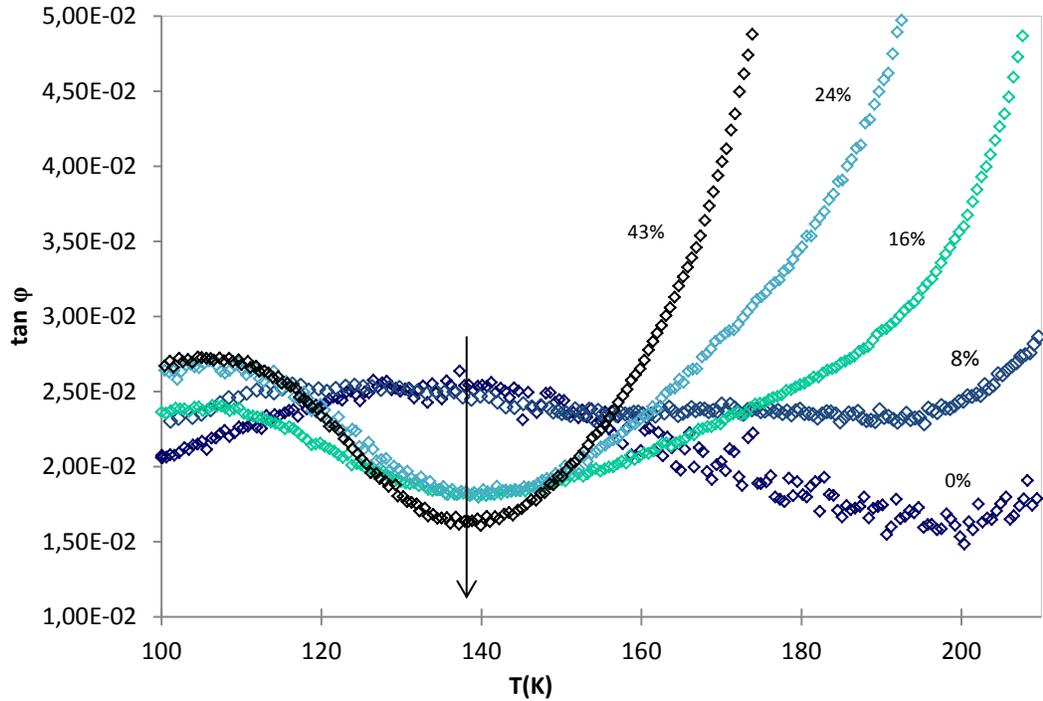


Figure 2-23: Relaxation β en mécanique. Angle de perte à 0,1 Hz en fonction de la température pour les différents taux de dilution de TOF dans le SBR 48/16/20.

En spectroscopie diélectrique à 1000 Hz, on retrouve la modification de la position en température de la relaxation α par l'ajout du TOF (Figure 2-24). L'écart entre les températures au maximum de G'' à 0,1Hz et de M'' à 1000 Hz est le même (28 ± 2 K) (Tableau 2-7).

Tableau 2-7: Relaxation α : Températures au maximum du pic G'' mesuré en isochrone à 0,1Hz et au maximum du pic M'' en isochrone à 1000 Hz.

% (dilution)	0	8	16	24	43
T_{α} (K) M''_{\max} 1 000 Hz	280	268	255	246	228
T_{α} (K) G''_{\max} 1.10^{-1} Hz	252	240	228	217	198

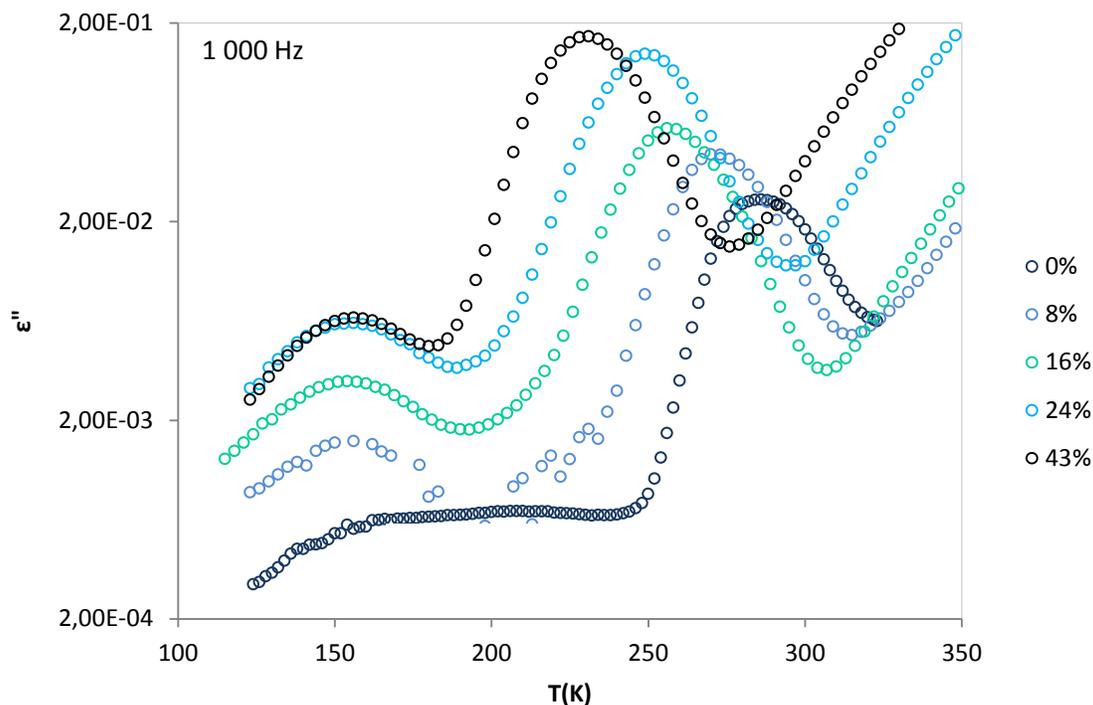


Figure 2-24: Permittivité diélectrique 1000Hz en fonction de la température pour les différents taux de dilution du SBR 48/16/20.

La relaxation intermédiaire n'est pas visible. La modification de la relaxation β va dans le même sens qu'en mécanique, soit la suppression de la contribution haute température. En outre, au fur et à mesure qu'on augmente le taux d'huile, la valeur du fond continue d'augmenter, comme si la polarité de l'huile augmentait la conductivité générale du mélange. Il n'y a pas de différence entre 24% et 43% de dilution sur ce niveau. On atteint donc une saturation de cet effet.

2.4 Mélange de deux polymères : effet sur les relaxations

Nous étudions un mélange de deux polymères de l'étude : le SBR 48/16/20 et le SBR 20/27/13. Ces deux matériaux ont été mélangés en proportion égale (50%/50%). Ce mélange possède une T_{gDSC} de 223K, qui est en accord avec celle calculée à partir de la loi de Fox (225 K). L'angle de perte mesuré en spectrométrie mécanique à 0,1Hz des trois SBR est donné ci-dessous (Figure 2-25). Son maximum de G'' est intermédiaire entre celui du SBR 48/16/20 et celui du SBR 20/27/13 (Figure 2-26). Sa température au maximum du pic de relaxation β est la même que celle observée avec le SBR 20/27/13 : 127K. Sa relaxation est cependant plus étalée en

température que pour ce dernier, mais elle l'est moins que pour le SBR 48/16/20. Le mélange a donc un comportement intermédiaire entre celui du SBR 48/16/20 et celui du SBR 20/27/13.

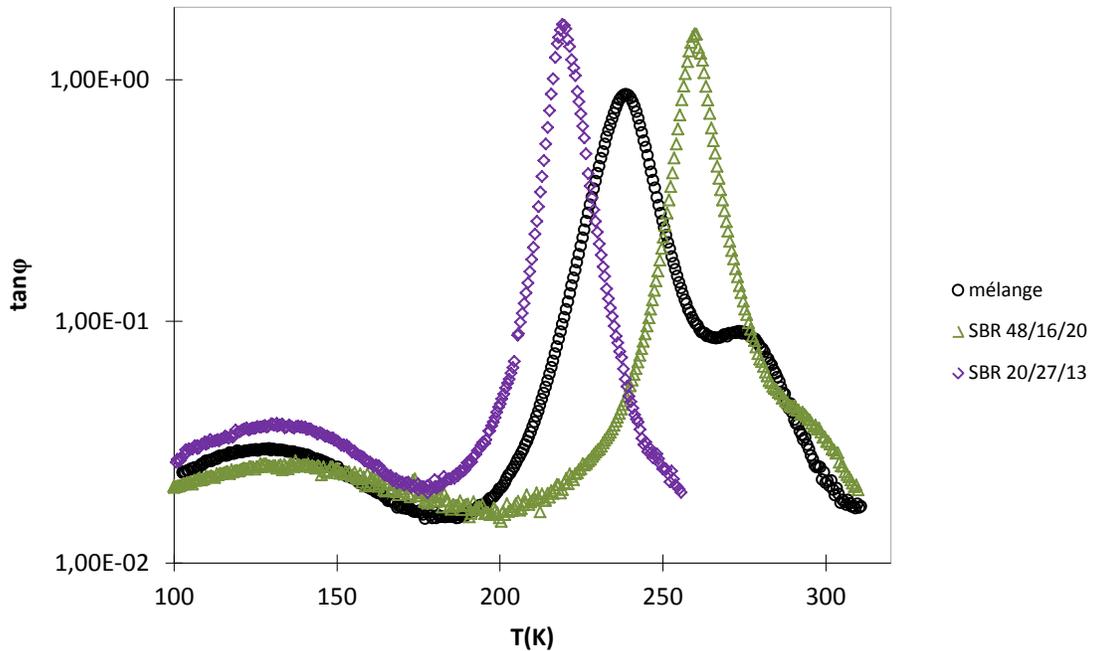


Figure 2-25: Angle de perte mécanique à 0,1Hz en fonction de la température pour le mélange (50%/50%), le SBR 20/27/13 et le SBR 48/16/20.

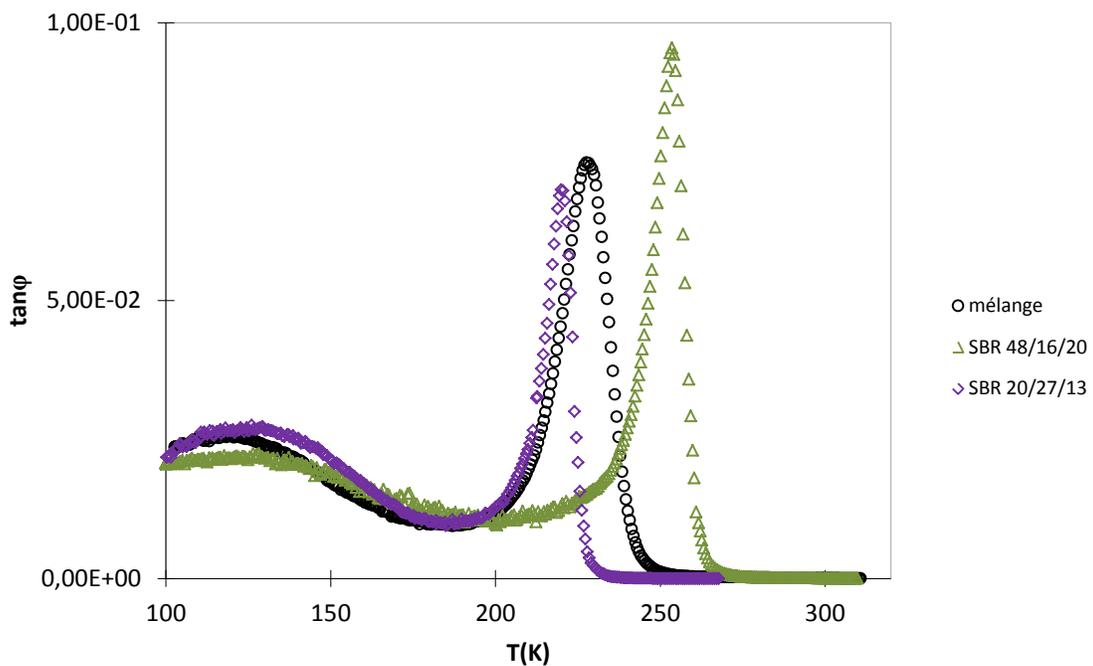


Figure 2-26: Module de perte mécanique à 0,1Hz en fonction de la température pour le mélange (50%/50%), le SBR 20/27/13 et le SBR 48/16/20.

2.5 Conclusion sur les résultats

De façon générale, quel que soit le polymère initial, à l'exception du PB 6/58, seule l'huile TOF a un impact important sur la forme des relaxations β : celles-ci voient leur contribution haute température réduite et donc la température au maximum du pic diminuer. L'huile RICON n'augmente que très légèrement l'amplitude de ces relaxations basse température, les diluants TDAE et THER au contraire la diminuent. Lors de l'ajout de TOF, une relaxation semble apparaître entre les deux relaxations initiales du SBR, correspondant sans doute à la relaxation α de l'huile seule (dont la $T_{g_{DSC}}$ vaut 163K), ce qui indiquerait une séparation de phase partielle. Des mesures ultérieures seront effectuées afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Au niveau de la relaxation α , peu de changements sont à noter, mis à part sa position qui est modifiée du fait de la dilution par des huiles/résines de T_g différentes de celles des SBR, comme le prédit la loi de Fox.

Lorsqu'on regarde l'effet du taux de dilution par TOF, la T_g du polymère est ainsi d'autant plus basse que la quantité d'huile est importante. L'amplitude de la relaxation intermédiaire entre les relaxations α et β augmente avec le pourcentage de TOF, ce qui laisse penser que cet épaulement est bien propre à cette dernière. Cet épaulement n'est cependant pas visible en spectroscopie diélectrique ; on observe néanmoins avec cette technique une augmentation du niveau de l'angle de perte, caractéristique de la dissipation du mélange, quelle que soit la température, sous la forme de fond continu.

Enfin, le mélange de deux polymères présente un comportement intermédiaire entre les deux polymères le constituant.

3 Discussion : Comment l'huile polaire TOF modifie les relaxations ?

Nous allons maintenant nous intéresser à la façon dont l'huile polaire TOF modifie ces relaxations. Nous avons en effet montré que cette dernière conduit à l'apparition d'une

relaxation entre les relaxations α et β et la suppression de la partie haute température de la relaxation β .

3.1 Origine de la relaxation intermédiaire

Une relaxation est visible entre les relaxations α et β lors de l'ajout de TOF, notamment lors de mesures isochrones. Cette zone de température correspond au domaine de transition vitreuse de l'huile et donc, aux fréquences étudiées, au domaine de sa relaxation principale. Il est donc probable que cette relaxation soit le fait uniquement de l'huile. L'angle de perte à 0,1 Hz du SBR 48/16/20 + 16% TOF est ajusté par trois relaxations distinctes sur toute la gamme de température 100-300K (figure 3-1). On montre bien la présence d'une relaxation intermédiaire dont le maximum se situe à 170K. La relaxation β du mélange présente ici un maximum en température à 115K et la relaxation α à 239K.

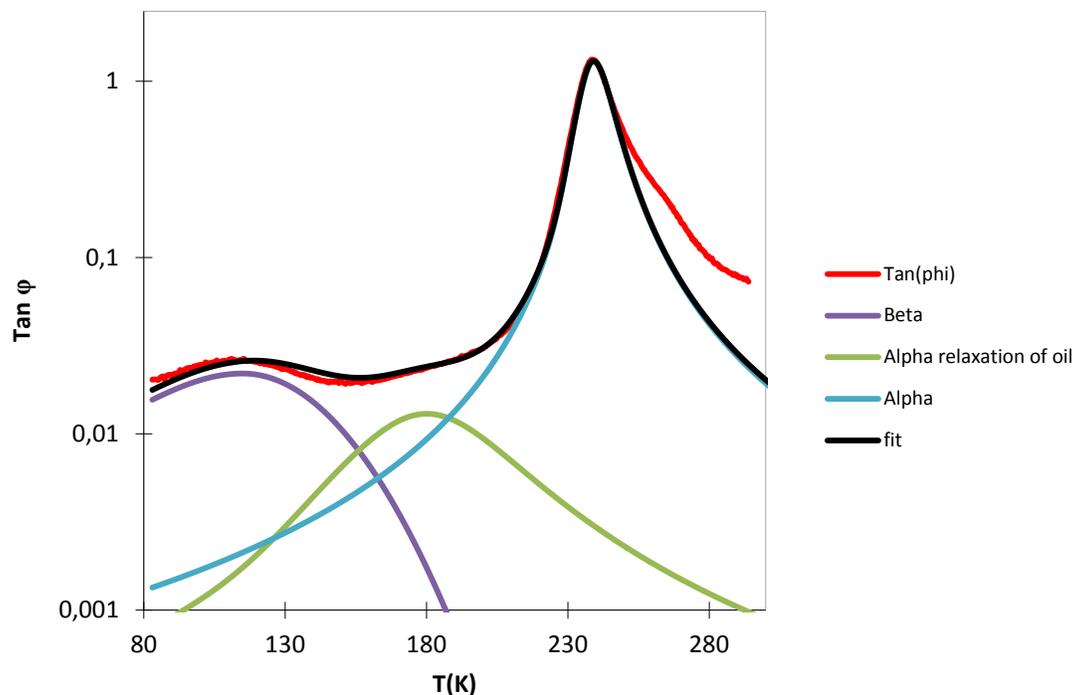


Figure 3-1: Ajustement des pics β , α huile, α polymère pour le SBR 48/16/20 dilué à 16% par TOF.

Les propriétés viscoélastiques de l'huile ont été mesurées en spectrométrie mécanique à partir de mesures réalisées sur un tissu en fibre naturelle (coton) imbibé. L'angle de perte à 0,1Hz nous donne le comportement suivant (Figure 3-2) :

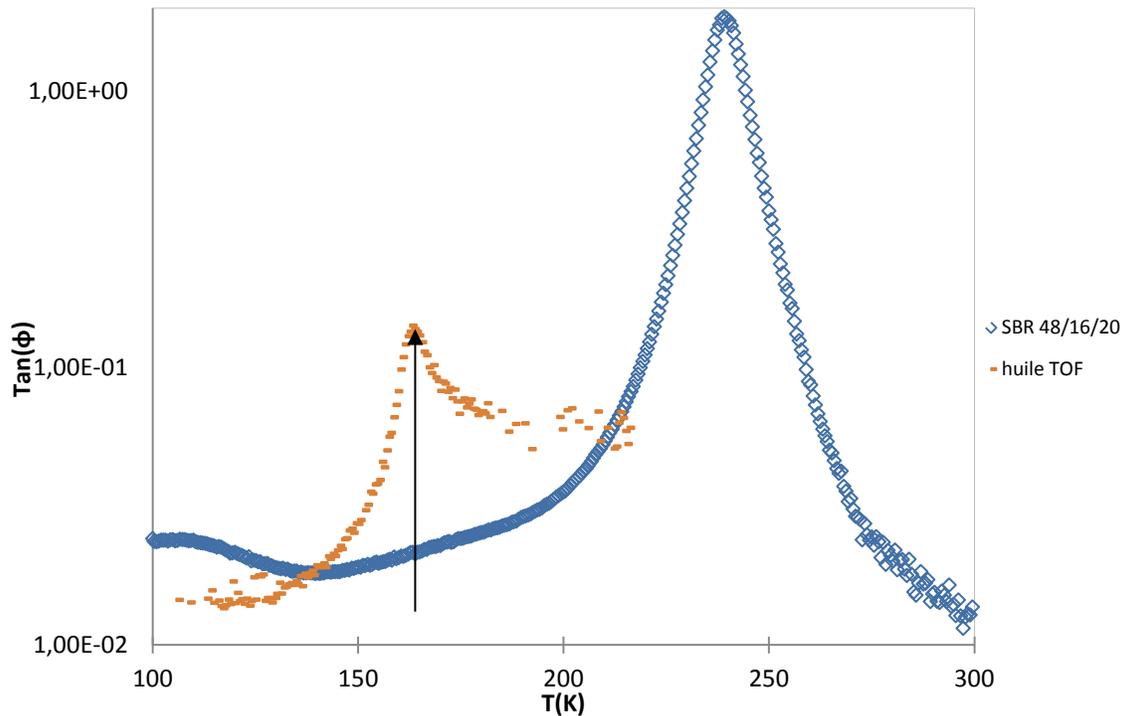


Figure 3-2: Angle de perte à 0,1Hz en fonction de la température pour le SBR 48/16/20 et l'huile TOF.

On trouve un pic de relaxation dont le maximum se situe à 162K, pour une T_{gDSC} de 163K. Il n'y a que 5 K d'écart avec la valeur trouvée par ajustement des pics (Figure 3-1). Ainsi, on confirme bien que la relaxation présente dans la zone de jonction α/β correspond à la relaxation principale de l'huile TOF, confirmant donc une séparation de phase partielle.

3.2 Relaxation β

3.2.1 Hypothèses de départ

Il est assez difficile, sur les spectres isochrones présentés précédemment, de voir l'effet du taux de vinyle. Cependant, il est intéressant de comparer le PB 80/10 et le SBR 48/16/20

après dilution avec l'huile TOF. Ces deux matériaux ont en effet un taux de butadiène 1,4 *cis/trans* relativement faible et proche (respectivement 20 et 32%), et une Tg identique. Après dilution, on remarque que les deux relaxations β se superposent quasi parfaitement, de même que l'intégralité du reste de la courbe (Figure 3-3).

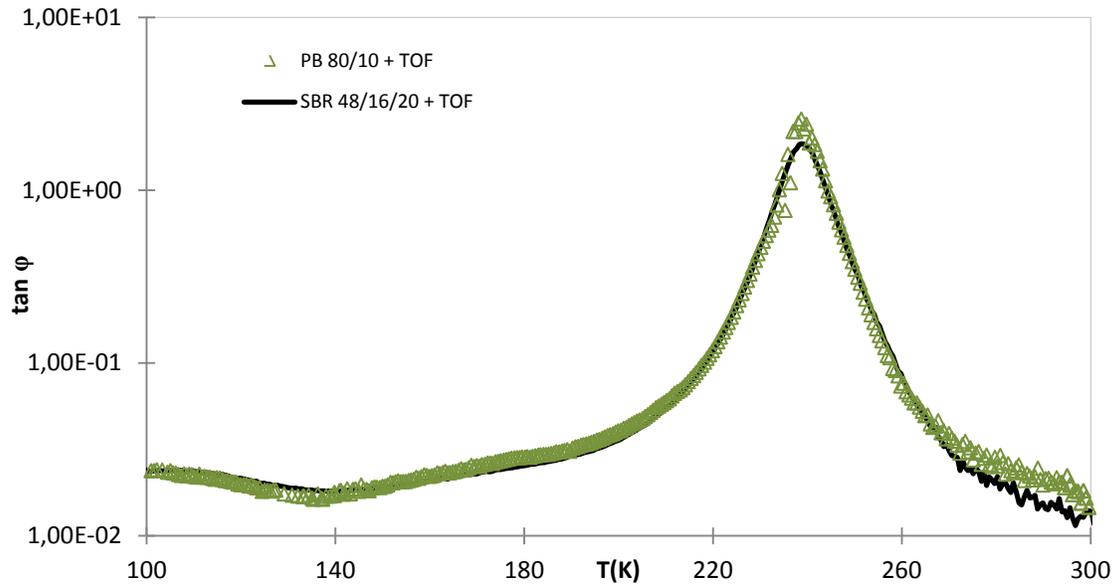


Figure 3-3: Angle de perte mécanique pour le SBR 48/16/20 et le PB 80/10 dilués à 25 pcr par l'huile TOF.

Cet effet de superposition des β après dilution n'est pas valable uniquement lorsque les matériaux dilués ont des Tg identiques : les SBR 20/27/13 et 19/22,5/20 ont respectivement des taux de 1,4 *cis/trans* égaux à 57 et 61%, après dilution, leur Tg reste différente, mais leur relaxation β sont quasiment superposées.

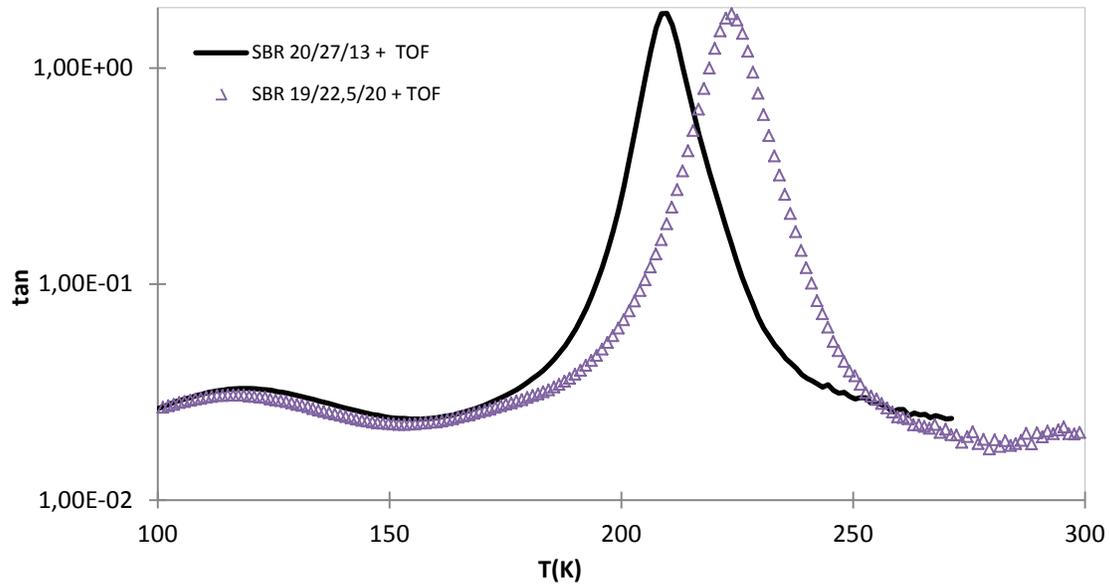


Figure 3-4: Angle de perte mécanique pour le SBR 20/27/13 et le SBR 19/22,5/20 dilués à 25 pcr par l'huile TOF.

Nous savons du chapitre III que la partie haute température de la relaxation est due aux groupements butadiène 1,2 *vinyle* et que la partie basse température au contraire provient des groupements butadiène 1,4 *cis/trans* (chapitre III). On sait que les groupements polaires présents dans le polymère (*cis, vinyles*) peuvent entrer en interaction avec les groupements polaires de l'huile. Le fait que seule l'huile polaire TOF ait un effet significatif sur la relaxation β suggère que cette interaction est à prendre en compte. Néanmoins, cela ne peut suffire à expliquer que l'huile n'a d'effet que sur la partie haute température de la relaxation. Il faut donc aussi considérer l'encombrement stérique du 1,2 *vinyle*, bien plus grand que celui du 1,4 *cis/trans* qui seul permettrait à l'huile d'efficacement bloquer ses mouvements. Nous allons confirmer ces constatations par une étude plus poussée des temps de relaxation

3.2.2 Analyse des temps de relaxation

Pour les matériaux non dilués, on rappelle sur la Figure 3-5 les temps de relaxation mécanique à haute et basse température déterminés dans le chapitre III. Les temps de relaxation diélectriques sont eux obtenus à partir du maximum des isochrones des module M'' (voir courbes annexes). Après dilution par THER pour le SBR 20/27/13 et TDAE pour le 19/22,5/20, les temps reportés sur la même figure ne sont pas modifiés : l'énergie d'activation

et les temps pré-exponentiels restent donc les mêmes. Pour les temps diélectriques, les mêmes constatations peuvent être faites. Donc les huiles TDAE et RICON, ainsi que la résine THER ne jouent ni sur la forme, ni sur l'amplitude, ni sur les temps de la relaxation β de nos élastomères.

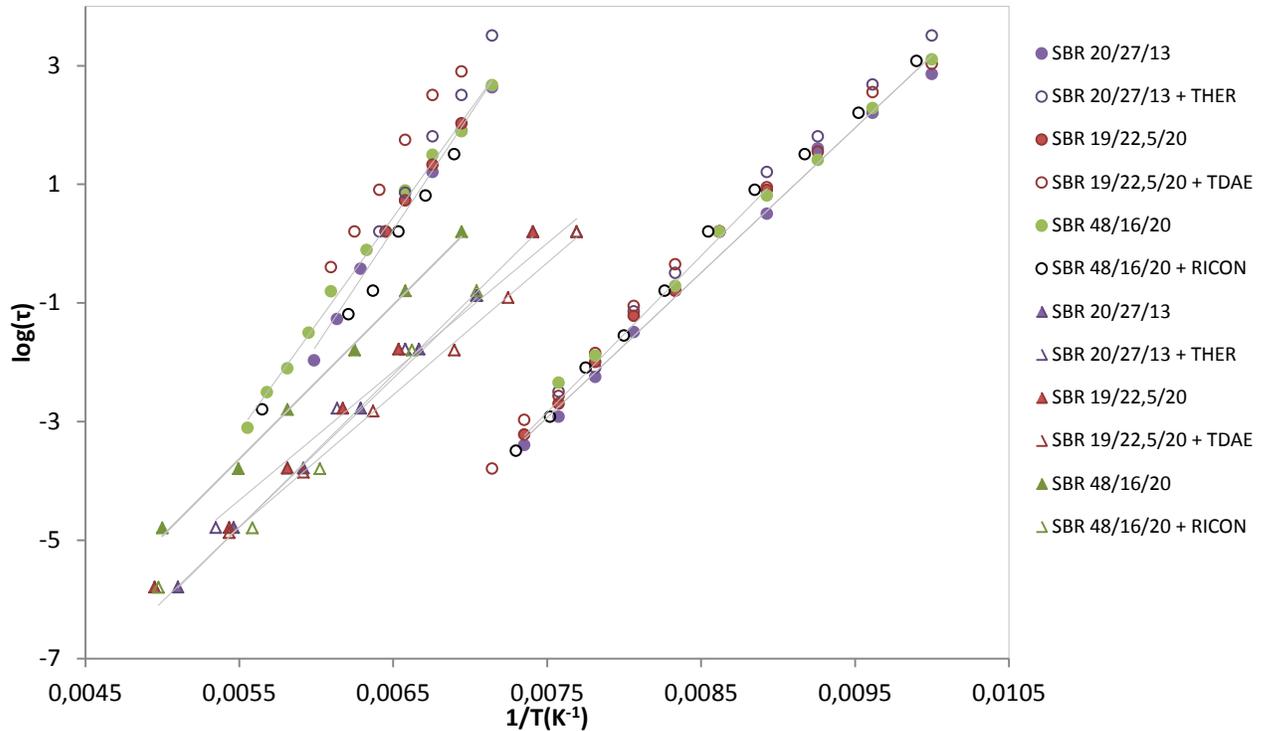


Figure 3-5: Evolution des temps de relaxations β mécanique (o) et diélectrique (Δ) en fonction de l'inverse de la température pour les matériaux purs et dilués par THER, TDAE et RICON.

Regardons maintenant l'effet de 25 pcr d'huile TOF sur les temps mécaniques et diélectriques. On rappelle qu'après dilution la partie haute température de la relaxation est supprimée. Les résultats de la Figure 2-23 suggèrent que la température au maximum du pic de relaxation basse température est à 105K pour une fréquence de 0,1Hz, lorsque le taux de dilution par le TOF est supérieur à 16 pcr. Cela permet de déduire la valeur absolue des temps de relaxation. Les temps de relaxation diélectriques sont toujours obtenus à partir du maximum des isochrones des module M'' (voir courbes annexes).

On voit ainsi sur la Figure 3-6 que les temps de la partie basse température de la relaxation sont plus courts, avec la même énergie d'activation. Le temps pré-exponentiel passe

de 5.10^{-22} s à 2.10^{-23} s après dilution. Cela indique une coopérativité plus grande des mouvements des groupements butadiène 1,4 *cis/trans* en présence d'huile.

En spectroscopie diélectrique, après dilution du SBR 48/16/20 par l'huile, on trouve toujours une seule et même contribution pour la relaxation β . L'énergie d'activation passe de 49 kJ.mol^{-1} à 33 kJ.mol^{-1} : on retrouve ainsi la valeur trouvée par Hoffman en spectroscopie diélectrique pour le PB 7/41 à fort taux de 1,4 *cis/trans* (chapitre III), confirmant ainsi que ce sont bien les groupements *vinyles* dont les mouvements sont bloqués par l'huile. Le temps pré-exponentiel est plus court dans notre cas (6.10^{-16} s) que celui trouvé par Hoffman avec son PB7/41 confirmerait aussi que la coopérativité des mouvements des groupements *cis/trans* est plus importante en présence d'huile.

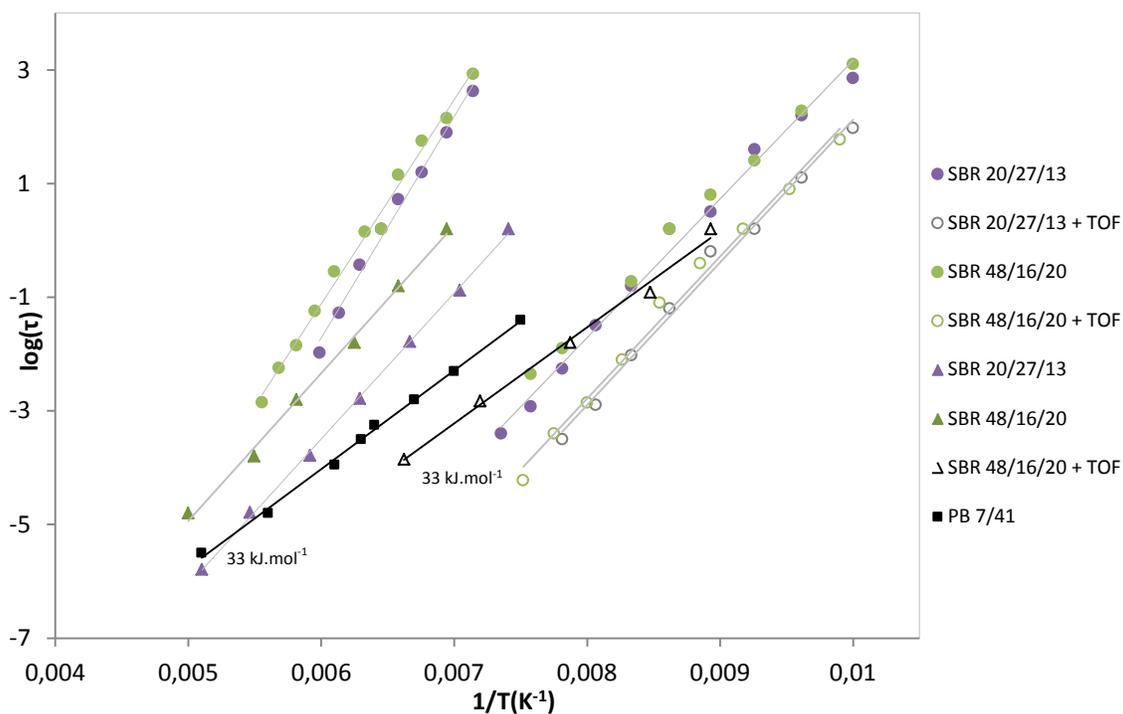


Figure 3-6: Evolution des temps de relaxations β mécanique (o) et diélectrique (Δ) en fonction de l'inverse de la température pour les matériaux purs et dilués par 25 pcr de TOF. Comparaison avec le PB 7/41 (-)⁶.

3.2.3 Application du modèle

Reprenons maintenant le modèle développé dans le chapitre III, cette fois pour la relaxation β du SBR 48/16/20 dilué par différents pourcentages d'huile. Les paramètres d'ajustement α_{HN} et γ_{HN} sont gardés constants, et nous changeons les valeurs des intensités des contributions hautes (ΔG_{HT^*}) et basses (ΔG_{BT^*}) température de la relaxation β pour ajuster les courbes simulées à l'expérience.

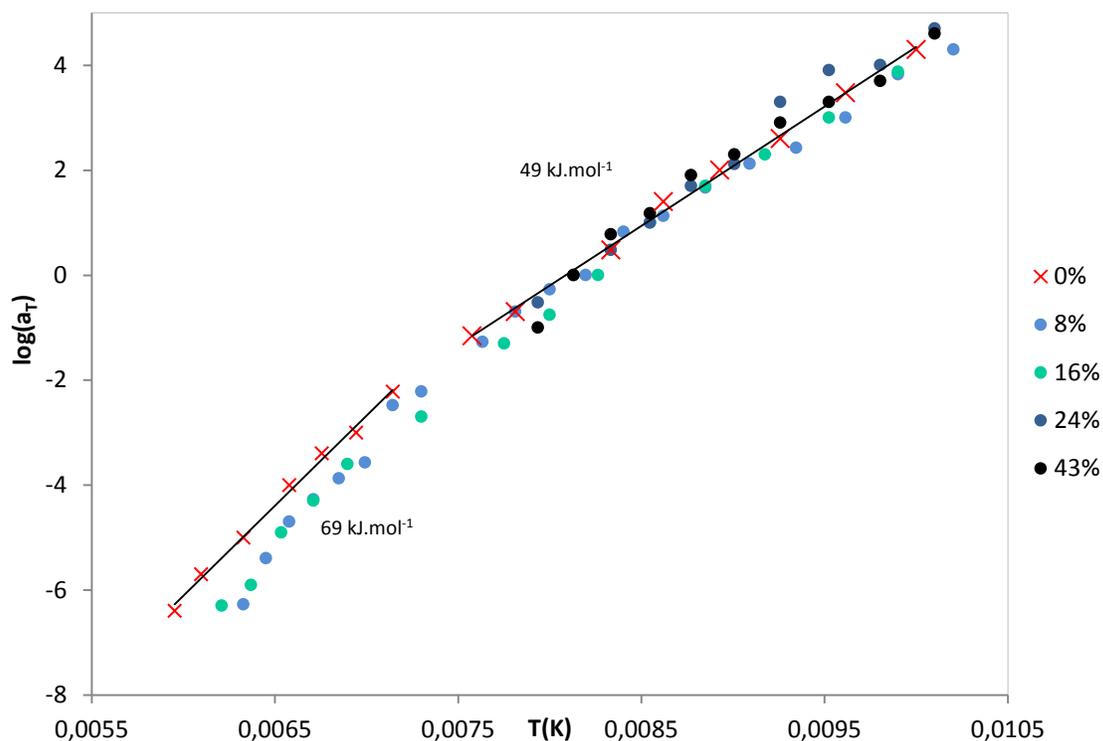


Figure 3-7: Facteurs de décalages obtenus à partir des courbes maîtresses pour les différents taux de dilution du SBR 48/16/20.

Les courbes ci-dessus (Figure 3-7) montrent que les énergies d'activation haute et basse température sont toujours de 69 et 49 kJ.mol⁻¹, même après dilution. Les températures des maxima de contributions basse et haute température sont néanmoins plus basses que pour le SBR pur: 105 et 135K au lieu de 115 et 155K ; l'ajout d'huile favorise donc les mouvements à basse température. Les temps pré-exponentiels basse et haute température passent respectivement de 1.10⁻¹⁹s à 1.10⁻²³s et de 3.10⁻¹⁹s à 1.10⁻²²s, les mouvements deviennent ainsi plus coopératifs lorsqu'on dilue le matériau. Le graphe ci-dessous représente l'ajustement des

courbes en module mécanique pour le SBR 48/16/20 dilué à 16% par l'huile TOF (les ajustements pour 8%, 24% et 43% sont donnés en annexes).

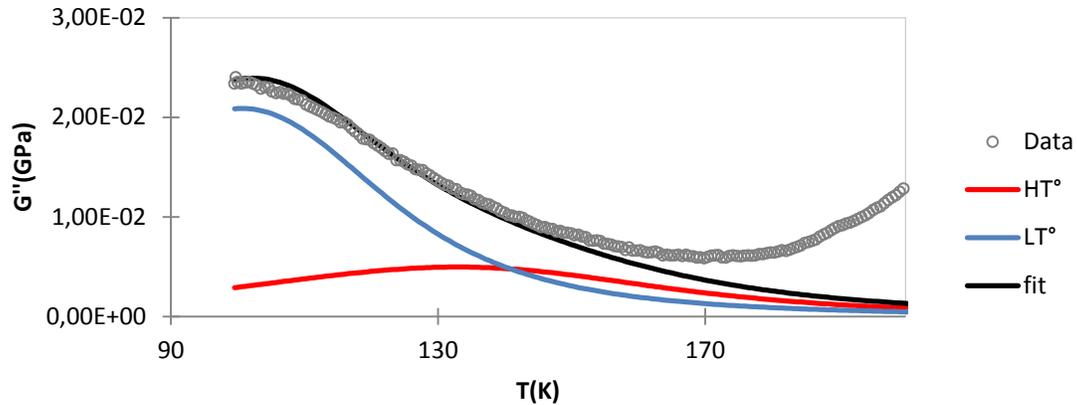


Figure 3-8: Ajustement de la relaxation β mécanique à 0,1 Hz du SBR 48/16/20 dilué à 16% par l'huile TOF par deux lois HN, selon le modèle développé chapitre III.

Ces simulations confirment les observations faites précédemment : plus on ajoute de l'huile TOF, plus la contribution basse température augmente au détriment de la haute température qui disparaît totalement (Tableau 3-1). On atteint une saturation à 24%. L'huile permet donc de bloquer totalement les mouvements attribués aux butadiènes 1,2 *vinyles* et favorise les mouvements des butadiènes 1,4 *cis/trans*.

Tableau 3-1 : Amplitude des contributions haute et basse température en fonction du taux de dilution pour le SBR 48/16/20.

Dilution (%)	0	8	16	24	43
HT°	0,3	0,28	0,15	0	0
BT°	0,38	0,40	0,52	0,65	0,65

4 Conclusion

Nous avons voulu savoir quels types de diluants permettent de modifier les caractéristiques des relaxations secondaires (β) des élastomères SBR dont nous disposons. Pour cela nous avons utilisé à la fois des huiles de dilution TOF, RICON et TDAE, des résines THER et un mélange (50%/50%) de deux SBR de l'étude : le SBR 20/27/13 et le SBR 48/16/20. De toutes les mesures réalisées, il ressort que seule l'huile TOF conduit à des résultats intéressants : la relaxation β semble se produire à plus basse température. L'ajout de THER, de RICON ou de TDAE, ainsi que le mélange de deux polymères de l'étude n'ont aucun effet visible sur nos relaxations.

Notre approche développée dans le chapitre III est utilisée pour comprendre l'effet de l'huile TOF lorsqu'on joue sur le taux de dilution. La raison de cet effet tient à ce que la relaxation β résulte principalement de deux contributions bien distinctes, venant d'une part des groupements butadiène 1,4 *cis-trans* (contribution basse température) et d'autre part des groupements latéraux butadiène 1,2 *vinyle* (contribution haute température). On remarque une diminution de l'amplitude ΔG de la contribution haute température et une augmentation de l'amplitude basse température. Ceci est valable jusqu'à des taux de dilution de 25%, après quoi l'on n'observe plus d'évolution. L'étude approfondie des temps de relaxation mécanique β montre que la contribution haute température est pratiquement supprimée après dilution par TOF alors qu'elle n'est pas modifiée après ajout de THER, RICON ou TDAE. En spectroscopie diélectrique, les temps β , après dilution du SBR 48/16/20 par TOF, sont à plus basse température et leur énergie d'activation correspond à celle des groupements 1,4 *cis/trans* purs. On peut donc conclure que l'huile bloque les mouvements associés aux groupements 1,2 *vinyles* et favorise ceux associés aux groupements 1,4 *cis/trans*. Enfin, l'effet de saturation observé est sans doute à mettre en relation avec l'apparition d'une phase séparée riche en TOF.

Bibliographie

1. A. K. Rizos, L. Petihakis, K. Ngai, J. Wu and A. F. Yee, *Macromolecules* **32** (23), 7921-7924 (1999).
2. C. Xiao, J. Wu, L. Yang, A. Yee, L. Xie, D. Gidley, K. Ngai and A. Rizos, *Macromolecules* **32** (23), 7913-7920 (1999).
3. T. G. Fox, *Bull Am Phys Soc* **1** (123), 22060-26218 (1956).
4. S. Havriliak and S. Negami, *Polymer* **8** (0), 161-210 (1967).
5. P. J. W. Debye, *Polar molecules*. (Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929).
6. A. Hofmann, A. Alegría, J. Colmenero, L. Willner, E. Buscaglia and N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **29** (1), 129-134 (1996).

CHAPITRE 6:

Dynamic mechanical relaxation of cross-linked styrene-butadiene polymers containing free chains: possibility of reptation.

Nous nous intéressons maintenant à la mobilité des chaînes pour des températures supérieures à T_g . Après avoir introduit dans le SBR20/27/13 de l'étude, des chaînes libres de même masse moléculaire que les chaînes réticulées, nous étudions leur mobilité en spectroscopie mécanique. Une relaxation supplémentaire est visible autour de 90K au-dessus de la T_g du SBR. Après extraction des chaînes libres, dans du xylène, cette relaxation disparaît totalement, ce qui permet d'attribuer l'origine de cette dissipation énergétique haute température, aux mouvements des chaînes libres incorporées dans la matrice. Le temps de reptation de ces chaînes suit les lois de De Gennes - Doi-Edward, ce qui signifie que ces chaînes libres se comportent comme dans un polymère non réticulé.

Chloe Souillard, Jean-Yves Cavallé, and Laurent Chazeau
*University of Lyon, INSA-Lyon, CNRS Material Engineering and Science Laboratory (MATEIS),
 UMR5510, Bat Blaise Pascal, F-69621 Villeurbanne, France. chloe.souillard@insa-lyon.fr*
 Regis Schach
*Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, Centre de technologies,
 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9, France.*

Contents

1	Abstract.....	212
2	Introduction.....	212
3	Experimental Methods	215
3.1	Samples	215
3.2	Dynamic Mechanical measurements.....	215
3.3	Swelling measurements and characterization of soluble components.....	216
4	Results.....	218
5	Discussion	221
5.1	The α -Relaxation spectra and the distribution of relaxation times.....	221
5.2	The relaxation time and its temperature dependence.....	224
5.3	The high temperature relaxation or the α_R process	226
5.4	Mechanism of the slow or α_R -relaxation	227
6	Conclusion	229

1 Abstract

The structure of styrene-butadiene rubbers (SBRs) consists of chains attached to cross-links of relatively small number density. These rubbers show an α -relaxation process that is attributed to segmental motions of the attached chains. To investigate how an SBR's rubber-like behavior would change when free chains interpenetrate its structure, we prepared one SBR of mol wt 120×10^3 containing 3-4 % free chains of identical mol wt, and studied its dynamic mechanical relaxation. For 0.1 Hz frequency measurements, the α -relaxation peak appeared at 210 K, and a second relaxation peak, which we refer to as α_R -relaxation, at 300 K. A third relaxation of small magnitude was resolved at temperatures between the α_R - and the α -relaxation peaks, and its origin was discussed in relation to other studies. Spectral features of the α_R - and the α -relaxations were found similar. We investigated the merits of the time-temperature superposition of the α - and of the α_R -relaxations. The α_R relaxation vanished when the free chains were extracted from the SBR by swelling-extraction procedure. The features of α -relaxation can be interpreted as segmental motions of the SBR, but the features of the α_R -relaxation is interpretable only in terms of tube model for diffusion of free chains in a lightly cross-linked structure. We estimated the mol wt of these free chains and the mass between entanglements, and then used these quantities to calculate, by using the Doi-Edwards formalism, the relaxation time of the α_R -process at 293 K. This relaxation time agrees with the experimental value. The α_R -relaxation seems consistent with the tube model for diffusion of free chains in the cross-linked structure of SBR.

2 Introduction

Studies of molecular motions by dynamic mechanical measurements are generally relevant for designing, at a molecular level, cross-linked rubbers whose sinusoidal deformation during rotation of the tires of a moving vehicle on a hard surface causes a frequency and temperature dependent dissipation of energy. The frequency range for dissipation of maximum mechanical energy in the rubber tires of a vehicle during acceleration and braking differs from

the frequency range for dissipation of energy during the rolling and tracking movements. Also, the net energy loss in both frequency ranges varies with the angular velocity of the wheels, and the magnitude of this energy loss is a concern of the tire manufacturing industry. In this study, we provide experimental data on the mechanical energy loss in cross-linked rubbers of industrial interest, investigate the mechanism of this loss, and discuss the theoretical and experimental consequences of our findings.

Random fluctuation in the arrangement of polymer chains and networks in macromolecular structures occur by different mechanisms, each with its own thermorheological behavior. In a monograph on the subject and in several review articles on elastomers including SBRs, Roland [1] provided a detailed discussion of these fluctuations and described the various relaxation studies used for observing them. Briefly, these motions may be micro-Brownian diffusion of the segments of chains, Rouse type modes of a chain and translational diffusion of the chains by reptation [2, 3]. The time scale of some of these motions is studied mainly by the techniques of dielectric relaxation and in some cases by dynamic mechanical relaxation. While both techniques provide information on the characteristic modes of molecular motions, they also provide information on the extent of irreversible loss of electrical and mechanical energies into heat, which is characterized by the magnitude of the imaginary component of a dielectric permittivity or elastic modulus. Materials containing non-dipolar molecules and those in which modes of molecular motions do not change the dipole vector, show no loss of electrical energy, but they show loss of mechanical energy. Therefore, features observed in dynamic mechanical spectra become more relevant to the energetic aspects of motions than those observed in dielectric relaxation spectra.

It is known that linear chain polymers may exhibit an additional but slower relaxation at temperatures higher than that of the β -relaxation. This is known as the α' relaxation or sub-Rouse modes, which, along with the usual Rouse modes, are modeled by using beads and spring. Ngai [4, 5] has discussed the existence of this slow relaxation in dynamic mechanical analysis of high molecular weight linear chain polymers. DeGennes [6] envisaged that a polymer's long chain, with entanglements, may also diffuse by reptation in an imaginary tube formed by the neighboring chains, a model known as the "tube model" for polymer chain dynamics. The use of the model has been critically discussed by Ngai who argued that this mode

of motion also reduces the polymer dynamics to a single chain motion, disregarding the cooperative nature of the dynamics implicit in the observed high activation energy for diffusion. In a dynamic modulus study of network-structured poly(butadienes) of $900 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ containing homogeneously distributed unattached (free) chains of mol wt $120 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, Ndoni et al [7] had found that at temperatures above the glass-softening temperature, T_g , there are two relaxation regions in the spectra (Fig. 7 in ref[7]), and the dynamics of the free chain in the melt and in the network could be described by the tube model for polymer dynamics.

The present study differs from that of Ndoni et al. The polybutadiene compositions of their study contained a high percentage of free chains in the network structure. They found that there were only two relaxation peaks at $T > T_g$, the relaxation peak frequency due to motions of free chains in the melt was about twice the relaxation peak frequency of the chains interpenetrating the network structure and they reported a decrease in the calorimetric T_g when free chains were added to the network polymer. They also found that phase separation occurred in some cases. Although their investigations were extensive, the study provided no information on how the spectra and the dynamics of free chain in the network structure of polybutadienes change with the temperature. Apart from the fact that our study is on a styrene-containing, structurally different rubber, we provides information also on these features and on some new features found in SBR.

In the usual elastomers made from vulcanization of styrene and butadiene (SBR) chains of different molecular weights, either one end of the entangled chain is attached to one cross-link and the other end remains free or the two ends of an entangled chain are attached to two crosslinks (also referred to as sub-chains). In either case, it is possible to incorporate freely diffusing (unattached) chains in an SBR structure by limiting the extent of vulcanization and to study the diffusion of these molecularly dispersed chains. As part of our studies of mechanical relaxation of SBRs of different molecular weights for use in the industry, we prepared one SBR which, in addition to the cross links and attached chains, contained identical styrene-butadiene chains that were not attached and which could be extracted from the polymer by using a solvent. Here we also report a study of its dynamic mechanical behavior before and after extracting the free chains.

The SBR containing the free chains shows an additional relaxation at temperatures above the temperature of its α -relaxation process. This relaxation vanishes when the free chains are extracted. By using the values of the independently determined molecular weights of the free chains, and of the chains between adjacent entanglements, we show that this new relaxation is consistent with deGennes view [6] of the reptation mode as formulated by Doi and Edwards [8]. We also resolved a third relaxation peak at temperatures between the α and α_R peaks and discuss its origin in the context of a broad study of SBRs which contained no free chains.

3 Experimental Methods

3.1 Samples

The poly(styrene-butadiene) rubber (SBR) containing molecularly dispersed styrene-butadiene chains in a cross-linked matrix of the rubber's structure was prepared at Michelin, S.A. France. It is a monodisperse elastomer, (polydispersity = 1) of mol wt 120×10^3 g. The amount of sulfur that formed cross-links in its structure was 2,4 phr, and it contained other additives, as follows: 6PPD (an antioxidant agent) = 2 phr, stearic acid = 2 phr, ZnO = 1.5 phr, sulfur = 2.4 phr, CBS = 3.8 phr (Both 6PPD and CBS are accelerators for vulcanization).

3.2 Dynamic Mechanical measurements

Two types of techniques were used namely, (i) an inversed pendulum working in torsion leading to the shear viscoelastic (complex) modulus and (ii) a tensile compression machine, leading to the Young viscoelastic (complex) modulus. This latter technique was only used for the α relaxation characterization (Fig.2).

For the viscoelastic shear measurements, the as-received samples were in the shape of sheets. There were cut into strips of 0.5 mm thickness, 3 mm width, and 12 mm length. The flexible strips were mounted at the end of an inverted torsional pendulum of a dynamic mechanical analyzer. The details of the equipment have been given previously [9].

Measurements on the sample were performed in 600 mbar pressure of Helium and the temperature of the sample was controlled to within ± 0.1 K. The strain amplitude of the sample in sinusoidal oscillation in the torsional mode was $5 \cdot 10^{-4}$. The instrument measures the absolute values of the real and imaginary components of the shear modulus, G' and G'' , respectively from which the mechanical loss tangent $\tan\varphi$ ($= G''/G'$) is calculated. Measurements were made in two modes. For obtaining the spectra, the sample was kept at a fixed T and its G' and G'' were measured at different frequencies in the range $2 \cdot 10^{-3}$ to 1 Hz. For isochronal measurements, the frequency, f , of the sinusoidal oscillation was fixed at 0.1 Hz, and G' and G'' were measured at different T while the temperature was either increased at 0.5 K/min from 100 K to 330 K. For studying the effects of isothermal annealing, the sample was kept at a fixed temperature for a certain period and its fixed frequency values of G' and G'' again measured as a function of the temperature.

For measurements of the viscoelastic Young modulus measurements (E^*), samples were cylinders of 1 cm of diameter and 2 cm of length. The cylinders were glued onto two screws: the bottom of the sample was kept fixed and the top one was fixed to the load cell. In order to remain in the linear regime of deformation, the displacement used was kept at $20\mu\text{m}$ peak to peak ($+ 10\mu\text{m} / -10\mu\text{m}$), which corresponds to a maximum strain of 10^{-3} . The measurement temperature was between 170 and 500K and the frequency of oscillation was between 0.1 and 1000Hz. The Young modulus E^* is converted into the shear modulus G^* , using the relationship between E and G : $E=2(1+\nu)G$, where ν is the Poisson ratio which was taken as 0.5, as usually done for the rubbery state. We checked that relaxation times determined by the two techniques, namely, tensile compression experiments and shear measurements were consistent and follow same temperature dependence.

3.3 Swelling measurements and characterization of soluble components

For studying the effect of diffusion of free SBR chains on the overall dynamics in the rubber network region, we solvent treated the sample in order to extract the free chains from the cross-linked structure. For this purpose, the sample was cut into discs and kept in xylene for seven days. It was then dried for 24 h by keeping it at 298 K and then further dried by keeping it

in vacuum at 10^{-3} Pa pressure at 333 K. The soluble fraction was calculated by dividing the weight loss of the original sample, after swelling and drying, by the mass of the original sample, and its value was 0.065. The swelling factor was deduced from:

$$f_s = 1 + \frac{m_s - m_d}{m_d} \left(\frac{\rho_{polymer}}{\rho_{solvent}} \right) \quad (1)$$

where m_s and m_d are the mass of the swollen and dry sample and $\rho_{polymer}$ is the density of the polymer ($= 1 \text{ g.ml}^{-1}$), $\rho_{solvent}$ is the density of xylene ($= 0.86 \text{ g.ml}^{-1}$). Its value was 4.0.

Network crosslinking density (ν) has been determined from Flory-Rehner [10] equation:

$$-\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi \nu_2^2 = V_1 \nu \left[\nu_2^{1/3} - \frac{\nu_2}{2} \right] \quad (2)$$

where ν_2 is the volume fraction of polymer in the swollen mass, V_1 is the molar volume on the xylene and χ_1 is the Flory-Huggins polymer solvent interaction term (0.35 for SBR/xylene [11]). The molecular weight between crosslinks is deduced from ν following: $M_c = \rho/\nu = 3700 \text{ g.mol}^{-1}$.

Chemical composition of the solution in which the polymer chains had been extracted was analyzed and the molecular weight of the extracted chains was estimated. The mean molecular weight of the free chains and polydispersity were determined by steric exclusion chromatography. The molecular weight of the free chains in SBR was found to be $116 \times 10^3 \text{ g/mol}$. The calorimetric T_g of the as-received SBR containing free chains measured with a heating ramp of 10 K/min rate was 208 K. The T_g of the sample after extracting the free chains was found unchanged. Thus the relaxation time of the α -process of the host network of SBR should be about the same as the corresponding relaxation time of the same sample containing free chains.

4 Results

For convenience we refer to the elastomer containing free chains as SBR, and to that from which the free chains had been extracted out as SBR-x. Figures 1 (a) and 1(b) show respectively the plots of G' , G'' of SBR measured for 0.1 Hz frequency against the temperature. The calorimetric T_g is indicated in the figure. Since a relaxation peak in $\tan\phi$ is more pronounced than the peak in G'' , and the magnitude of $\tan\phi$ is seen as a more appropriate indicator of the loss of mechanical energy, we have plotted $\tan\phi$ of SBR in Fig. 1(c). The plot for SBR shows three peaks in G'' and $\tan\phi$ and the three sigmoid-shape decreases in G' corresponding to these peaks. The lowest temperature peak, which is broad with a height of 0.7 GPa is known as the β - (or JG) relaxation peak [11]. It indicates the occurrence of molecular motions in the otherwise rigid glassy state. The prominent peak at 210 K of height 1.1 in $\tan\phi$ and 1 GPa in G'' is due to the well-known α -relaxation process. Its kinetic freezing on cooling causes the gradual transition to the glassy state. The third peak at 293 K has a height of 0.18 in $\tan\phi$ and 0.25 GPa in G'' . This peak is rarely observed in cross-linked rubbers, although it has been observed for linear polymers chains, e.g., poly(methyl methacrylate) with a very long rubber-plateau zone, which Wu, et al [5] referred to as the sub-Rouse peak or the α' peak, and discussed its features as well as its possible origin. However, in our experience, both poly(styrene) and poly(methyl-methacrylate) of much higher molecular weight have shown a terminal zone at a much lower temperatures than their polystyrene of 21×10^3 mol wt and poly(methyl-methacrylate) of 120×10^3 mol wt, have shown in Figs. 1 and 2 of ref [5]. It is also remarkable that the plot of $\tan\phi$ for SBR in Fig.1 containing these three peaks closely resembles the corresponding plots of the dielectric loss tangent of some high molecular weight polymers, such as poly(propylene glycol). In those cases, the two peaks in the dielectric loss factor at $T > T_g$ have been interpreted in terms of the normal and segmental modes.

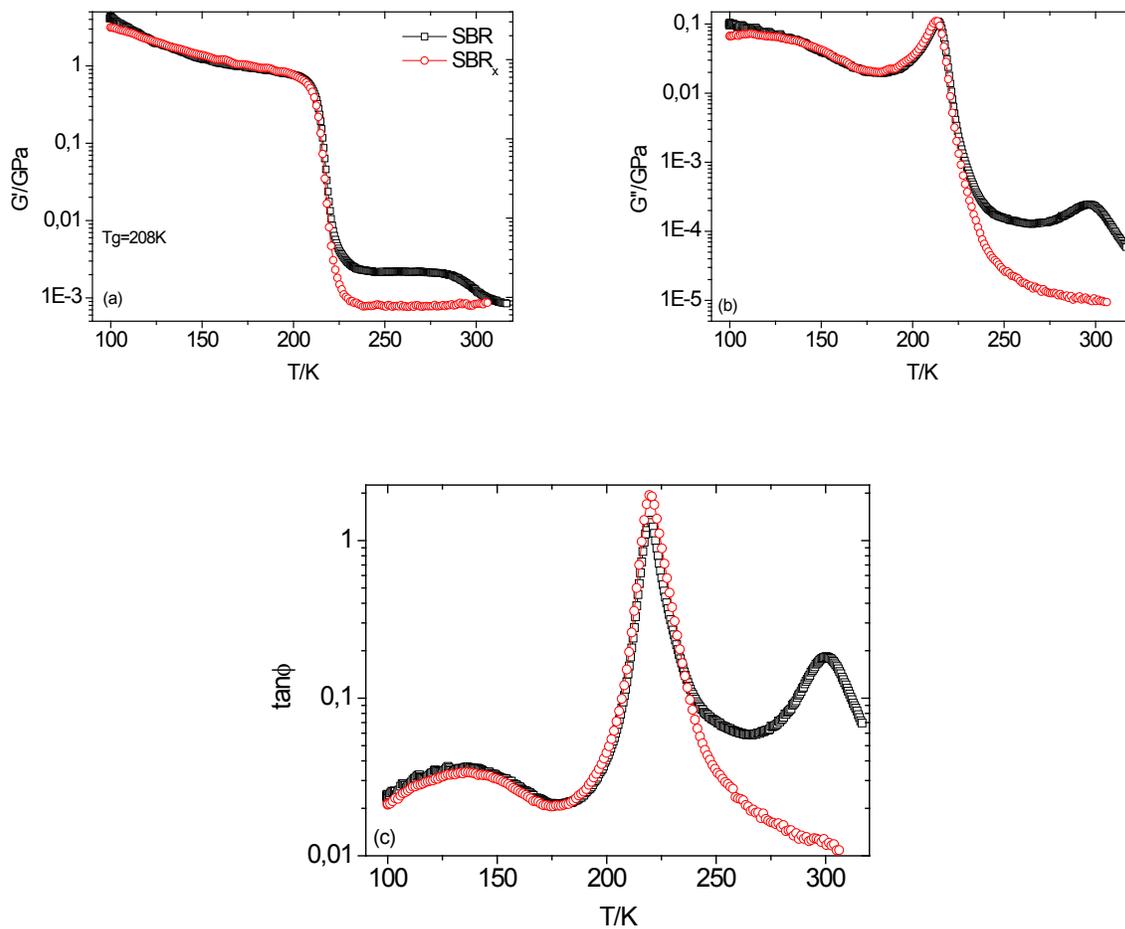


Figure-1: The plots of the shear complex modulus. (a) G' measured for 0.1 Hz frequency against the temperature for SBR, and SBR-x; (b) The corresponding plots of G'' ; (c) The corresponding plot of $\tan\phi$.

For the purpose of comparison, we have included the corresponding plots of G' , G'' and $\tan\phi$ of SBR-x in Figs. 1(a), 1(b) and 1(c). The plot shows that after extraction of free chains, $\tan\phi$ for the β -process remains at 0.033 and G'' at 0.7 GPa and $\tan\phi$ for the α -process remains at 1.9 and G'' at 1.1 GPa. The α -relaxation peak increases in height to 1.9 in $\tan\phi$, while the peak that was observed for SBR at 293 K vanishes for SBR-x.

Fig.2 and Fig.3 exhibit the isothermal behavior of the α -relaxation and the α_R -relaxation respectively. Fig.2a and Fig.2b show the frequency dependence of G' and G'' for the α -relaxation, over 3 decades of frequency while Fig.2c shows $\tan\phi$ for different temperatures T between 213K and 235K. As for Fig.2, Fig. 3a, b and c show the frequency dependence of G' , G''

and $\tan\varphi$ for the α_R -relaxation for 19 different temperatures. These curves clearly show the shift of the G'' peaks and the $\tan\varphi$ peaks with the temperature change, which allows a simple evaluation of the relaxation time temperature dependence, by using the simple relationship $\omega\tau_r=1$, where $\omega=2\pi f$ and τ_r is the mean relaxation time.

As mentioned earlier here, we also studied the annealing effects on the features of the α_R relaxation. For this purpose we annealed a sample of SBR by keeping it for 10 h at 270 K, a temperature that is between the α and the α_R -relaxation peaks, and after annealing measured its G' , G'' and $\tan\varphi$ for 0.1 Hz frequency again as a function of the temperature. The data did not show any change, i.e. no physical aging could be detected.

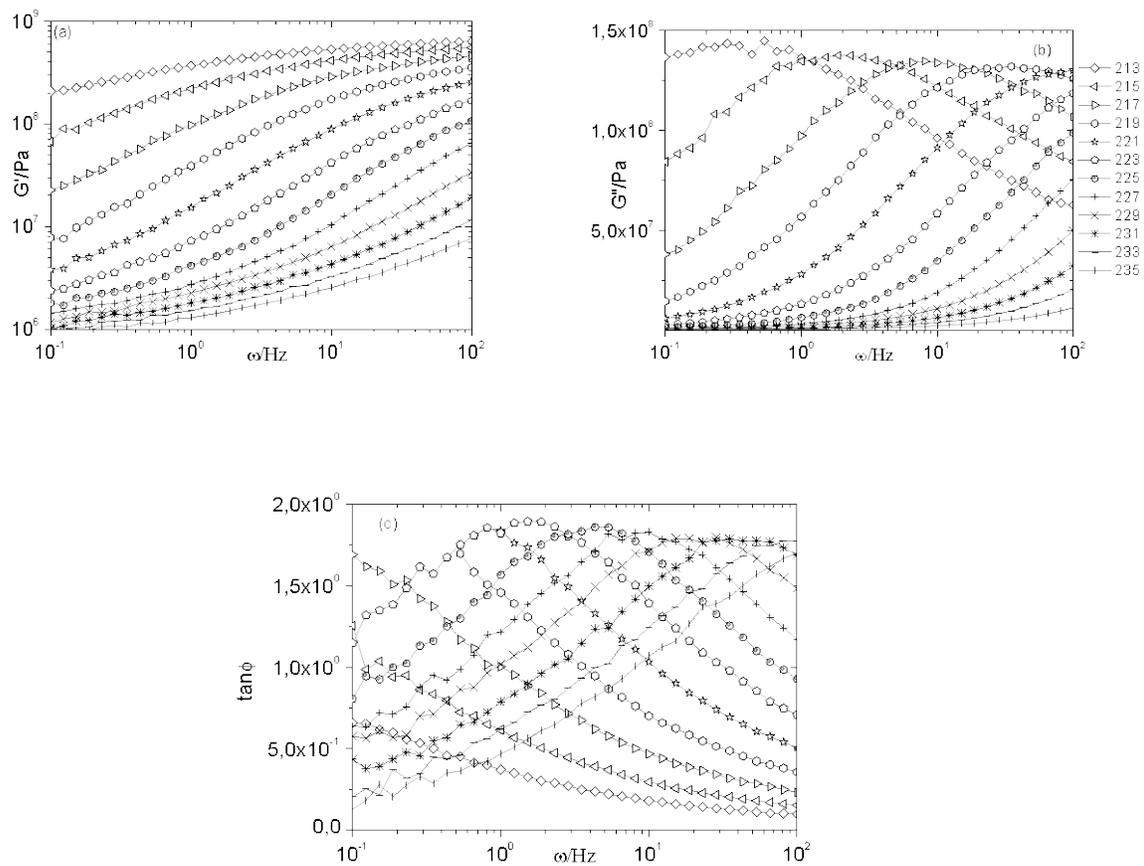


Figure-2: Typical spectra of: G' (a) and G'' (b) in the α -relaxation region of SBR at several temperatures; (c) The corresponding spectra of $\tan\varphi$.

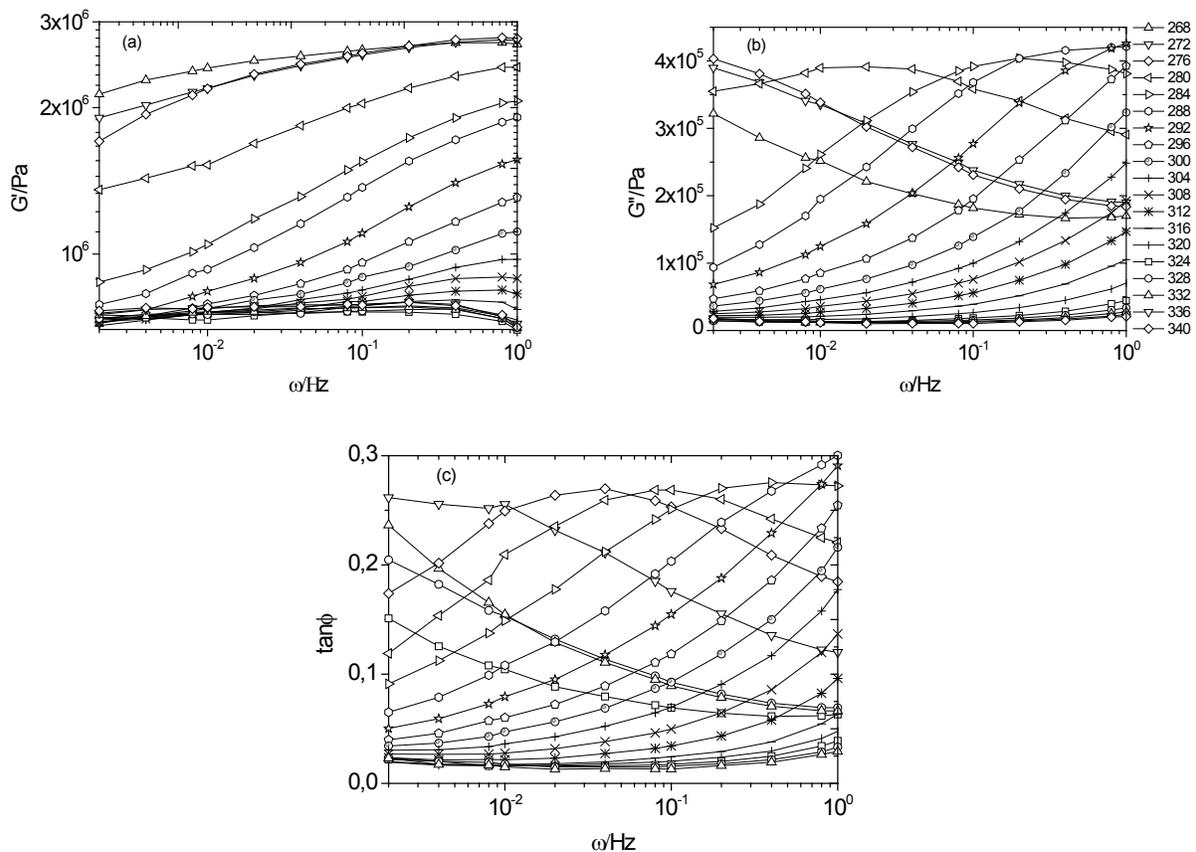


Figure-3: Typical spectra of G' (a) and G'' (b) in the α_R -relaxation region of SBR at several temperatures; (c) The corresponding spectra of $\tan \phi$.

5 Discussion

We discuss our finding first in general terms of the usual polymer relaxations due to segmental motions at temperatures close to T_g in the glass-softening range and the rubber elasticity zone. This includes the α - and the α_R -relaxation processes. We then discuss the mechanisms for the α_R relaxation in SBR.

5.1 The α -Relaxation spectra and the distribution of relaxation times

As is the usual practice in mechanical relaxation studies of elastomers, it is appropriate to begin by performing the time-temperature superposition of the spectra of G' and of G'' . This

assumes that the distribution of relaxation times does not change with the temperature, but it is advantageous in the sense that when the spectra are obtained in a limited frequency range and a peak is not observed in some of the spectra, the spectra without the peak can also be used to obtain the relaxation time. For this purpose, we chose a reference temperature, $T_{ref} = T_g$ of 208 K at which the G'' peak would appear at 1Hz and horizontally shifted the spectra (along the frequency plane) until the data points for a given temperature superposed the data points for the spectra at T_{ref} . The amount of shift is thus the logarithmic shift factor, $\log(a_T)$ for different T .

The master curves for G' and G'' for SBR are shown in Fig. 4(a) and (b). We also used the time-temperature superposition of the α_R spectra. The master plots of G' , G'' obtained by using the reference temperature of 292 K are shown in Fig. 5(a) and (b).

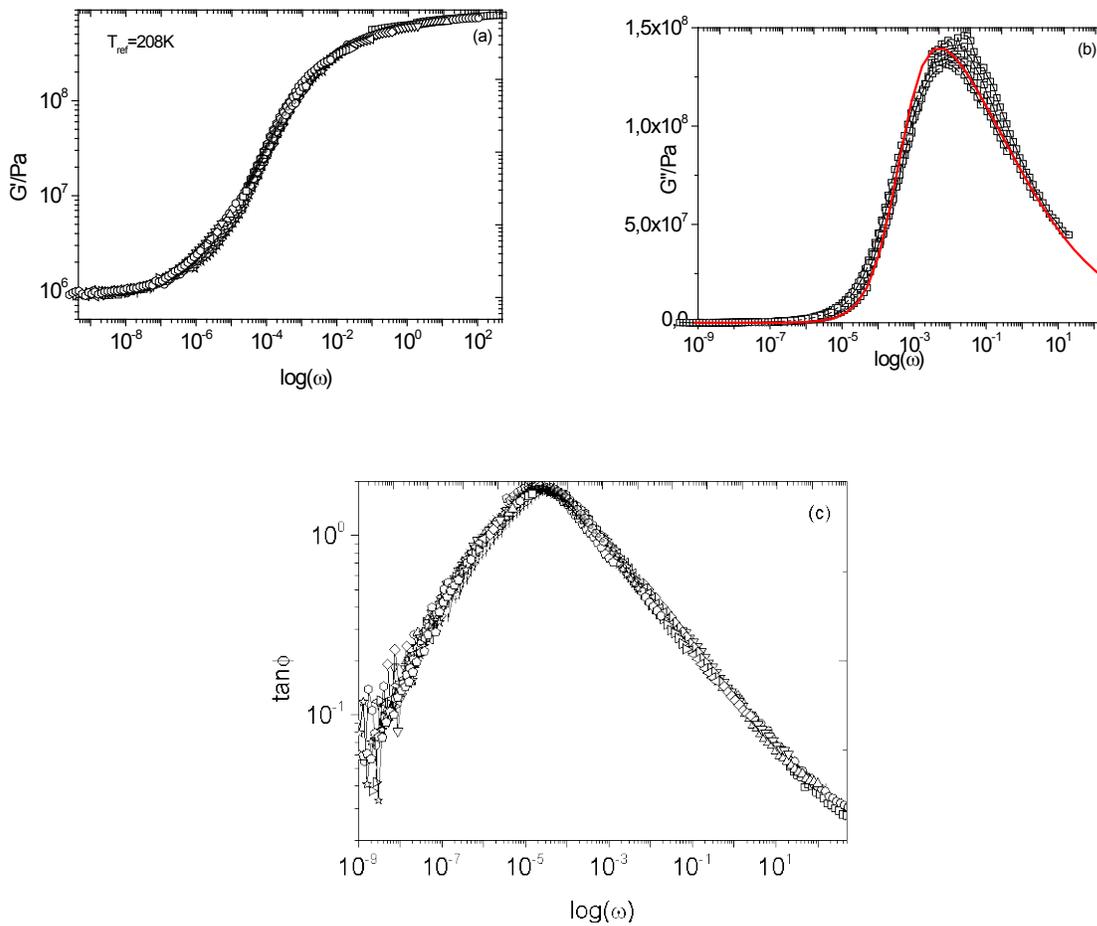


Figure-4: The time-temperature superposition of: a) the spectra of G' , b) the spectra of G'' (scale on the right) of the α -process in SBR and c) the spectra of $\tan \phi$. The continuous lines in the spectra in panel a) is the fit of the non-exponential response parameter $b_{KWW} = 0.26$

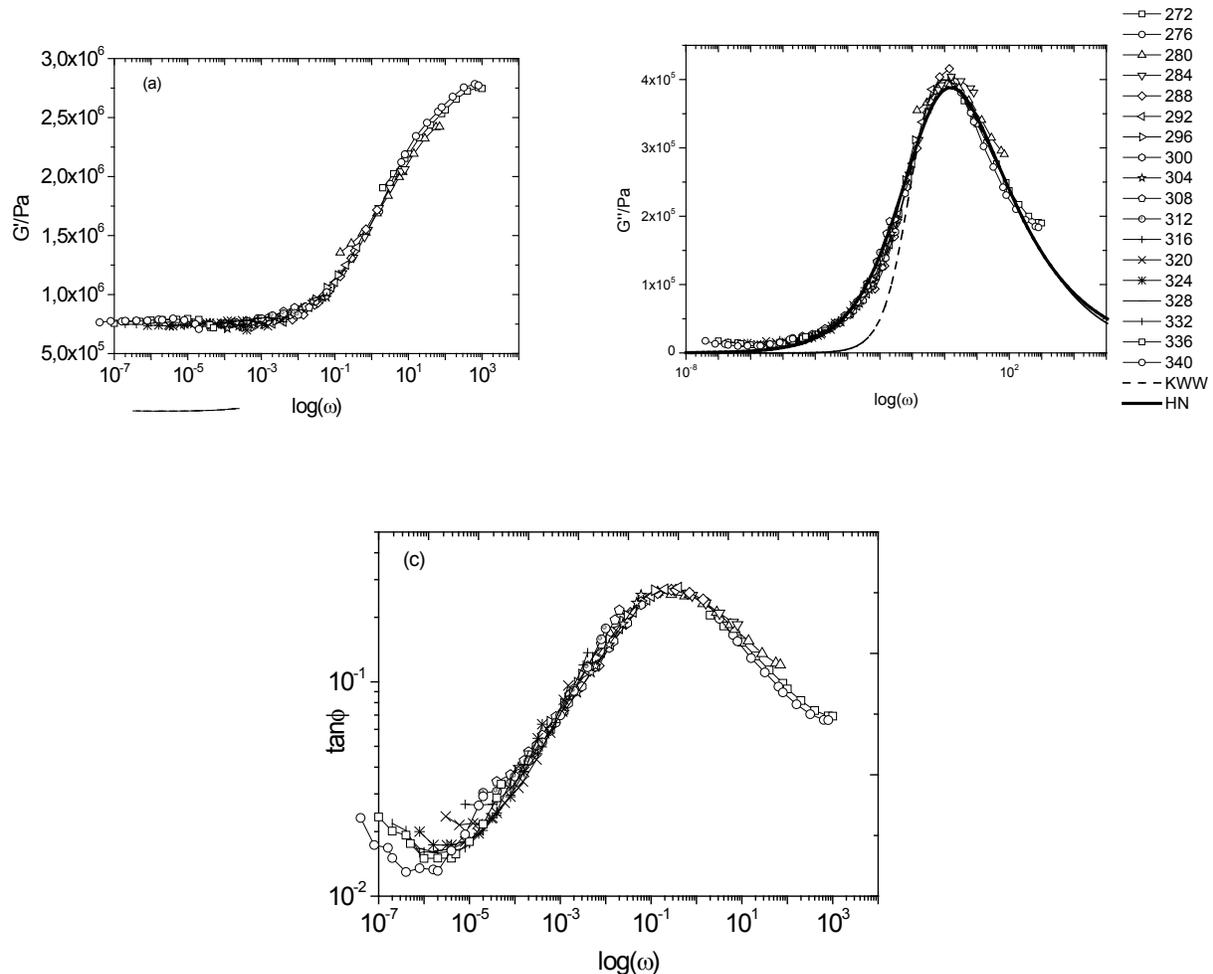


Figure-5:(a) The time-temperature superposition of the spectra of G' spectra and the G'' spectra of the α_R -process in SBR. (b) The time-temperature superposition of the $\tan \phi$ spectra of SBR.

The relaxation spectra of materials in the ultra-viscous liquid and rubber states generally has a distribution of relaxation times which is taken into account by the non-exponential relaxation function, so-called also the Kohlrausch function or stretch exponential function. $\varphi(t) = \tau_o \exp(-t/\tau_o)^{b_{KWW}}$, where τ_o is the average characteristic relaxation time of the distribution and b_{KWW} monitors the width of the relaxation time distribution (when $b_{KWW}=1$, only one relation time, τ_o is taken into account). We attempted to fit with this function the master plots of G'' for the α and α_R process given in Figs. 4 in order to determine the parameter b_{KWW} . For this purpose we used the known relaxation time corresponding to T_{ref} , the measured values

of the unrelaxed and relaxed G' , G_u and G_R , respectively of the α -relaxation process. The fits obtained for $b_{KWW} = 0.26$ are shown by the continuous curves for the α -relaxation process in Fig 4(b). We conclude that the distribution of relaxation times in the G' and G'' spectra of SBRs is well described by the non-exponential relaxation function.

A similar analysis was attempted to determine the parameter for the α_R -relaxation but it appeared that it was not possible to fit correctly the low frequency ranges because of the asymmetry of this relaxation peak: the best fit was obtained with $b_{KWW} = 0.30$ (dotted line on figure 5). Actually, a fit by HN ($\alpha_{HN} = 0.53$; $\gamma_{HN} = 0.45$) relation is much better (bold line):

$$G^*(\omega) = G_\infty + \frac{\Delta G}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}})^{\gamma_{HN}}}$$

Indeed, the supplementary γ_{HN} parameter of HN equation enables to handle the curve's asymmetry.

Note that Colmenero and all [12, 13] worked on a comparison between KWW and HN equations. A relation between their parameter has been proposed for the fit of a given curve:

$$\alpha \cdot \gamma = \beta^{1.23}$$

This relation is confirmed with the parameters deduced from our fits.

5.2 The relaxation time and its temperature dependence

The non-Arrhenius variation of the relaxation time, τ , with T is usually described by the Vogel-Fulcher-Tammann equation, which is written as,

$$\log(\tau) = \log(\tau)_o + \left[\frac{B}{(T - T_o)} \right] \quad (2)$$

where τ_o , B and T_o are empirical constants. When the time-temperature superposition is used, Eq. (2) is written in the form,

$$\log(a_T) = \log(a_T)_o + \left[\frac{B}{(T - T_o)} \right] \quad (3)$$

We fitted the $\log(a_T)$ data to Eq. (3) for $T_{ref} = 208$ K. The best fit for the α -relaxation of SBR is given by the equation, $\log(a_T) = -14 + [920/(T-180)]$, and it is shown by a continuous line in Fig.6. The best fit for the α_R -relaxation was obtained by using $T_{ref} = 292$ K, and an Arrhenius type equation (of instead of Eq. (3)).

The plots in Fig. 6a show that while the Vogel-Fulcher-Tammann equation describes the data satisfactorily at high temperatures, the $\log(a_T)$ values at T below T_g of 208 K are lower than the values obtained by the fitting of Eq. (4) to the data. This occurrence has occasionally been discussed in term of deviations from Eq. (3) by assuming that the τ and the a_T values refer to an equilibrium state, i.e., a state in which the structure explores all of its configurations.

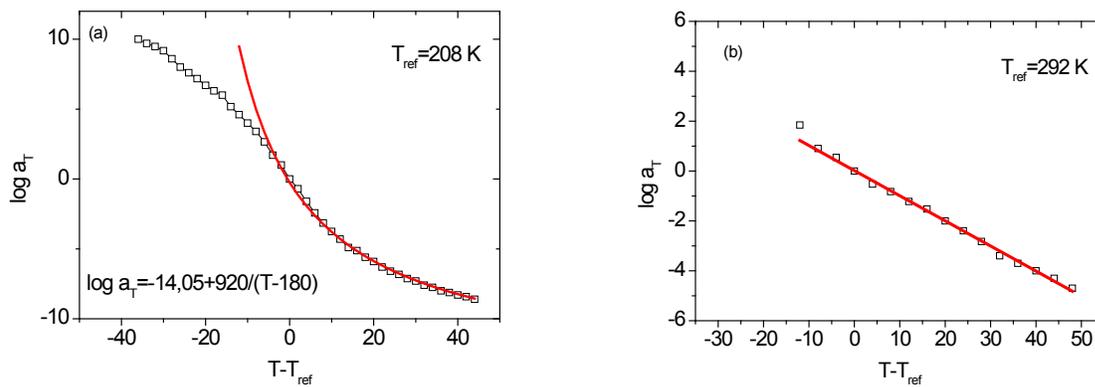


Figure-6: The shift factor, $\log(a_T)$, for the α -process (a) and for the α_R -process (b) of SBR for different T is plotted against $(T - T_{ref})$. T_{ref} for the α -process was taken as 208 K, and T_{ref} for the α_R process was taken as 292 K. The calorimetric T_g is indicated.

In a previous discussion [14] we concluded that deviation from Eq. (2) at low temperatures indicates that the number of the so-called quasi-point defects do not change with change in T , while at high temperatures they do change as T is varied. In terms of the entropy and free volume theories, the configurational entropy, S_{conf} and the free volume become fixed at low T and the τ and the a_T values indicate, as in ordered crystals, only the molecular or segmental diffusion from site to site. Briefly, according to the configurational entropy theory,

$$\tau(T) = \tau(T \rightarrow \infty) \exp \left[\frac{C}{TS_{conf}} \right] \quad (4)$$

In terms of time-temperature superposed spectra,

$$\log a(T) - \log a(T_{ref}) = \left(\frac{C}{2.303 TS_{conf}(T)} \right) - \left(\frac{C}{2.303 T_{ref} S_{conf}(T_{ref})} \right) \quad (5)$$

T_{ref} has been chosen equal to T_g . On cooling from the rubber state, both S_{conf} and T decrease and a_T increases more rapidly with decrease in T because S_{conf} decreases. But after SBR has vitrified ($T < T_{ref} = T_g$), S_{conf} doesn't decrease on further cooling and any variation of a_T thereafter is due to change in T alone. Thus the slope of the $\log(a_T)$ against T plot decreases and tends to the Arrhenius behavior according to both equations 4 and 5. This behavior was referred to as iso-configurational state in our previous works, as far as physical ageing can be neglected [15].

5.3 The high temperature relaxation or the α_R process

A remarkable feature of the G'' and $\tan\phi$ against T plots for SBR in Fig. 1 is that when the free chains have been extracted from SBR, which contains attached chains, the α_R peak in G'' and $\tan\phi$ vanishes. Since we could not find similar observations of vanishing of a high temperature relaxation, we investigated the possibility that the α_R relaxation could also be due to relaxation of a crystalline structure or a phase separated state resulting from segregation of some of the chains. But our differential scanning calorimetry study showed no such structures. We also investigated the nanoscale level structure of SBR by scanning transmission electron microscope. The images obtained showed also no evidence for crystalline or phase separated domains. Therefore, we conclude that the α_R process is due to the diffusion of free chains in SBR.

Wu et al [5] has argued that there is a slow relaxation in the rather high rubber plateau zone of some high molecular weight linear chain polymers, and this rubber-plateau extends over a broad temperature range without showing the terminal zone. He referred this slow relaxation as the α' or sub-Rouse relaxation. Although an interesting aspect of polymer

diffusion, it is not relevant to our studies because the cross-linked structure of SBR has a much lower magnitude of rubber-plateau, and does not show a terminal zone.

5.4 Mechanism of the slow or α_R -relaxation

The α_R -relaxation found in SBR may therefore arise from a diffusion mode different from that of the Rouse modes. We consider that this mode may be reptational diffusion mode of the free chains in SBR, which vanishes in SBR-x. Here we investigate it as follows:

According to Doi-Edwards formalism of deGennes [8] theory for a polymer chains diffusion by reptation, the relaxation time corresponding to the reptation mode is written as,

$$\tau_{reptm} = \tau_{Rouse} \left(\frac{M_{polym}}{M_e} \right)^{3.4} \quad (6)$$

where τ_{Rouse} is the relaxation time corresponding to the Rouse mode also known as the segmental mode, M_{polym} is the molecular weight of the polymer chains and M_e is the molecular weight of the chain between two entanglements. In the limit of high molecular weight at which T_g reaches its constant value asymptotically with increase in the molecular weight, and the relaxation time of the segmental mode does not change with further increase in the molecular weight, the relaxation time of the α -process becomes equal to τ_{Rouse} , and one writes, $\tau_{Rouse} = \tau_\alpha$. By substituting in Eq. (7):

$$\tau_{reptm} = \tau_\alpha \left(\frac{M_{polym}}{M_e} \right)^{3.4} \quad (8)$$

Equation (8) implies that for a given polymer of high molecular weight, τ_{Rep} would be directly proportional to τ_α , i.e., it would vary with the temperature and pressure just as τ_α varies with a constant of proportionality given by $(M_{polym}/M_e)^{3.4}$, and the ratio τ_{Rep}/τ_α would be equal to this proportionality constant. In graphical terms, it means that plot of $\log \tau_{Rep}$ can be obtained by a vertical displacement of the plot of $\log \tau_\alpha$ although this seems unlikely because increase in thermal energy and decrease in density should decrease M_e . (Note that M_e is occasionally considered to result from the sum of the number of crosslinks and entanglements). When the cross-link density is small, as in the case of this SBR, M_e results only from the number of

entanglements by volume unit). It is conceivable that the ratio τ_{Rep}/τ_α increases as the temperature is increased. This means that the separation between τ_{reptn} and τ_α in a temperature plane would increase on heating or on decreasing the pressure. Here we recognize that τ_{Rouse} has an intrinsic temperature dependence as well as an extrinsic temperature dependence through the monomeric friction coefficient and the number of monomers between two successive elements along the same chain, according to:

$$\tau_{Rouse} = \frac{b^2 \xi_0 N_e^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (9)$$

where b is the length of one monomer, ξ_0 and N_e are, the temperature-dependent monomeric coefficient, and the number of monomers between two successive elements along the same chain respectively, and k_B the Boltzmann constant. It is notable that the extrinsic temperature dependence of τ_{Rouse} comes from the $\xi_0 N_e^2$.

To return to our analysis, we extrapolate τ_α from the master plot of the α -relaxation spectra and obtain a value $\tau_\alpha = 1.3 \times 10^{-5}$ s at 293 K at which the α_R -relaxation peak appears in the $\tan\varphi$ plot of SBR in Fig.1. According to the theory of elasticity, the rubber plateau value of shear modulus is given by, $G_{plateau} = nRT$, where n is the density of elastically active chains and R is the gas constant. We measured the $G_{plateau}$ value of an uncross-linked SBR of the same mol wt at 290 K in a separately performed rheometry experiment, and found that the $G_{plateau}$ value is $0.62 \cdot 10^{-3}$ GPa. By using ρ of SBR as 1.0 g ml^{-1} in the relation, $M_e = \rho RT / G_{plateau}$, we obtain $M_e = 3700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

The relaxation time for the τ_R process deduced from the peak in Fig. 1 is 1.6 s [= $1/(2\pi \times 0.1\text{Hz})$]. By using $M_{polym} = 116 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_e = 3.7 \text{ kg mol}^{-1}$, and the extrapolated $\tau_\alpha = 1.3 \times 10^{-5}$ s at 293 K in Eq. (8) we calculated τ_{reptn} as 1.6 s. Alternatively we may calculate $M_{polymer}$ by assuming that τ_{reptn} in Eq. (8) is 1.6 s and then examine if this $M_{polymer}$ agrees with the value determined by steric exclusion chromatography experiment. The calculated $M_{polymer}$ is 118 kg mol^{-1} , while the experimental value determined by steric exclusion chromatography is 116 kg mol^{-1} .

The agreement between the calculated and measured values clearly shows that diffusion of free chains in the cross-linked SBR structure is attributable to the tube model for

the chain diffusion. The free chains in SBR behave as if they were dissolved in a solvent, but at 3-4 mol % concentration they do not affect the α - and the β -processes of SBR.

The slight enlargement of the α_R relaxation towards high frequency, as revealed by the HN fit, is likely due to the slight distribution of the molar weight of these free chains.

6 Conclusion

A detailed dynamic mechanical relaxation study of styrene-butadiene elastomer containing cross links, attached chains and unattached chains shows that there are two types of molecular motions of the chains in its rubber state. One relaxation appears in the glass formation region. It is the α -relaxation process which is described by the segmental motions of the attached chains according to the Rouse model of bead and springs. The second relaxation, named α_R -relaxation, appears at a temperature about 90 K higher than the α -relaxation and its features are similar to that of the α -relaxation, except that the α_R -relaxation shows an Arrhenius dependence of the relaxation time. It vanishes when the free chains have been extracted from the SBR and it shows no physical ageing effects that could indicate crystallization or phase separation.

The measured relaxation time for the α_R -relaxation is 1.6 s at 293 K in SBR containing free chains. It is found to be consistent with the Doi-Edwards formalism for the tube theory. Also the measured mol wt of 116 kg mol^{-1} agrees with the mol wt of 118 kg mol^{-1} calculated by using that formalism. This provides evidence that the free chains in SBR diffuse as if they were dissolved in a cross-linked solvent, namely SBR.

Acknowledgement

We are indebted to thank Professor G. P. Johari, McMaster University, Hamilton, for suggestions and for his help to write this paper.

Bibliographie

1. Roland, C.M., et al., *Evolution of the Dynamics in 1,4-Polyisoprene from a Nearly Constant Loss to a Johari–Goldstein β -Relaxation to the α -Relaxation*. *Macromolecules*, 2004. **37**(7): p. 2630-2635.
2. Rouse, P.E., *A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers*. *The Journal of Chemical Physics*, 1953. **21**(7): p. 1272-1280.
3. De Gennes, P.G., *Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model*. *Macromolecules*, 1976. **9**(4): p. 587-593.
4. Ngai, K.L., *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*. *Partially Ordered Systems* 2011: Springer.
5. Wu, X., et al., *Nature of the Sub-Rouse Modes in the Glass–Rubber Transition Zone of Amorphous Polymers*. *Macromolecules*, 2011. **44**(9): p. 3605-3610.
6. de Gennes, P.G., *Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*. *The Journal of Chemical Physics*, 1971. **55**(2): p. 572-579.
7. Ndoni, S., A. Vorup, and O. Kramer, *Random Polybutadiene Rubber Networks with Unattached Chains*. *Macromolecules*, 1998. **31**(10): p. 3353-3360.
8. Doi, M. and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* 1988: Clarendon Press.
9. Chenal, J.-M., et al., *Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain-induced crystallization*. *Polymer*, 2007. **48**(4): p. 1042-1046.
10. Flory, P.J. and J. Rehner, *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling*. *The Journal of Chemical Physics*, 1943. **11**(11): p. 521-526.
11. Fragiadakis, D. and C.M. Roland, *Characteristics of the Johari-Goldstein process in rigid asymmetric molecules*. *Physical Review E*, 2013. **88**(4): p. 042307.
12. Alvarez, F., A. Alegria, and J. Colmenero, *Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions*. *Physical Review B*, 1991. **44**(14): p. 7306-7312.
13. Alvarez, F., A. Alegria, and J. Colmenero, *Interconnection between frequency-domain Havriliak-Negami and time-domain Kohlrausch-Williams-Watts relaxation functions*. *Physical Review B*, 1993. **47**(1): p. 125-130.
14. J.Y. Cavaille, J.P., G.P. Johari, *A molecular theory for the rheology of amorphous polymers*. *Phys. Rev.*, 1989. **b39**(4): p. 2411.
15. Cavaille, J.Y., et al., *Time-temperature superposition and dynamic mechanical behavior of atactic polystyrene*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1987. **25**(6): p. 1235-1251.

CHAPITRE 7: High temperature mechanical relaxation in styrene-butadiene rubbers of different structures

Dans le chapitre précédent, nous avons introduit volontairement des chaînes libres dans le SBR 20/27/13 réticulé. Ces chaînes libres relaxent, pour une température supérieure de 90K à la T_g du polymère, en suivant la théorie de la reptation développée par deGennes et reprise par Doi-Edwards. Ici nous considérons des SBR dont la réticulation est variable mais toujours plus faible que les SBR utilisés classiquement dans l'industrie des pneumatiques. Lorsque les matériaux sont peu réticulés, une relaxation apparaît à une température supérieure à celle de la relaxation α . Son intensité et sa position en température varient avec le taux de réticulation du matériau. Ce chapitre montre que cette relaxation est due à la rétraction de bout de chaîne, dont la mobilité suit le modèle de Curro, modèle développé à partir des travaux de Pearson et Helfand.

Contents

1. Abstract.....	233
2. Introduction.....	234
3. Experimental methods and materials	235
4. Results.....	237
5. Discussion	240
5.1. The α -relaxation spectra and the distribution of relaxation times	240
5.2. The relaxation time and its temperature dependence	242
5.3. Mechanism of the α_{slow} relaxation	244
6. Conclusion	247

1 Abstract

Styrene-butadiene rubbers (SBRs) show the usual occurrence of α -relaxation in their dynamic-mechanical spectra measured at temperatures just above their glass-softening range. In a previous work, we have shown that the introduction of free SBR chains within a classically crosslinked network of SBR induces a new relaxation process so-called α_R -process, which follow the time temperature behavior described by the De Gennes - Doi - Edwards reptation theory. When those free chains are removed this α_R -process disappears. Here we consider SBRs networks much less crosslinked than usually performed for tire application. When SBRs are slightly crosslinked, beside their α -process, they exhibit an additional relaxation peak in their rubber plateau range at a temperature about 25% higher than that of the α -relaxation peak and it is referred to as the α_{slow} -process. The features of its relaxational dynamics vary with the number of cross-links and the length of the chains attached to the cross links. We discuss, (i) the dynamics of the α_{slow} -process and its mechanism and (ii) its comparison with the α_R -process. Analysis of the data showed that the α_{slow} -process is consistent with Curro view of the “chain end” reptation, as in star-shaped polymers, which strongly differs from the De Gennes - Doi - Edwards reptation theory.

2 Introduction

When used in pneumatic applications, styrene butadiene rubbers (SBR) are submitted to dynamic solicitations over a large range of temperature and frequencies domain. Although in this domain the mechanical response of this unfilled elastomer is mainly elastic, mechanical energy dissipation is however measured as a result of relaxational mechanisms occurring inside the macromolecular network. In a certain frequency-temperature domain corresponding to the conditions met during braking of a vehicle (often so-called "traction domain"), such dissipation is required, whereas in the frequency-temperature domain corresponding to the rolling conditions, energy dissipation increases the vehicle consumption and hence should be reduced. We investigated mechanical relaxation of styrene and butadiene rubbers (SBRs), over a broad temperature range in the glassy and rubber plateau region. These SBRs contain dangling chains (with one end attached to a cross-link and the other end remaining free), with different number of cross-links produced by controlled vulcanization. Here we report molecular motions for such SBR structures by a study of their mechanical relaxation, mainly in the rubber region. The SBRs used have the same molecular weight of $120 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ but have different cross-link densities. In their lightly cross-linked structure, they contain mostly attached styrene-butadiene chains that form entanglements.

Around and above the glass rubber transition, polymers present different kind of relaxation. Thus Benallal [1] distinguished three relaxations: Rouse [2] like relaxation of segment between entanglements points, retraction of the chain along the tube and reptation process. The concept of reptation is presented in 1971 by De Gennes [3] and formulated by Doi and Edwards [4] to describe the diffusion process of a macromolecule in network: chains move into a tube formed by the topological constraints created by the elastomer network. Reptation times correspond to time needed by the chain to go out from the tube.

In a previous work [5], we have shown that in such elastomer, the introduction of free uncrosslinked chains enables to create an additional mechanical relaxation which can be simply associated to the reptation mechanism of the chain in the tube.

Here, systems studied are crosslinked, so chain reptation cannot be complete because it is attached by a fixed point. De Gennes [6] postulated that branched chain retracting along his primitive path, the time required for the completed renewal of the tube depends exponentially on the chain length N . Pearson and Helfand [7] working on polymer stars, considered that

disentanglement processes are dominated by diffusion of chain arms in a free energy potential field. Based on Pearson Helfand and De Gennes results, Curro [8, 9] developed a model which predicts the long time viscoelastic relaxation of randomly cross-linked polymer networks.

We find that there are two different relaxation processes in SBRs at temperatures above T_g and one broad relaxation at T below T_g . Of the two relaxation processes above T_g , the first is the usual α -relaxation that kinetically unfreezes on heating through T_g and whose features depend upon the structure of the polymer, and the second is the slower, or the high temperature relaxation, which we refer to as α_{slow} -relaxation. It is broader than the α -relaxation and appears either as a small peak or a feature of a merged-peak on the high temperature side of the α -relaxation peak. Its occurrence is accompanied by a small change in the shear modulus.

Thus, in our search for an optimum structure of elastomers needed for energetically-efficient performance of tires used in various vehicles under various conditions, it is mandatory to investigate when such relaxational mechanism becomes non-negligible, since it will participate to energy dissipation during the material use. The obvious parameters for the presence of a significant number of dangling chains being the crosslink density, we synthesized a variety of structurally different SBRs elastomers by controlling the vulcanization process. We investigated their mechanical relaxation over a broad temperature range in the glassy and rubber plateau region. The α_{slow} relaxation time associated to these dangling chains is evidenced in some of the synthesized material and then discussed with regard to the prediction of Curro et al [8, 9].

3 Experimental methods and materials

The poly(styrene-butadiene) rubbers (SBR) were prepared by Michelin, S.A. France. The initial molecular weight of styrene butadiene chains prior to their vulcanization is $120 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ with a 1.2 polydispersity. The vulcanized SBR differed in the cross-links density and thus in the length of their dangling chains. The amount of sulfur that determines the number of cross-links between the chains is 0.3, 0.6, 0.9 and 2.3 phr, respectively, in SBR-1a, SBR 1b, SBR-1c and SBR 1d (Table 1).

Table 1: sulfur content in different sample

Composants (phr)	SBR-1a	SBR-1b	SBR-1c	SBR-1d
SBR	60.73	60.39	60.06	58.43

6PPD	0.61	0.60	0.60	0.58
DPG	1.82	1.81	1.80	1.75
C32ST	1.82	1.81	1.80	1.75
Stearic acid	1.21	1.21	1.20	1.17
ZnO	1.82	1.81	1.80	1.75
S	0.30	0.60	0.90	2.34
CBS	0.30	0.60	0.90	2.34

The calorimetric T_g of the as-received SBR measured by heating at 10 K/min rate was 208 K. The T_g of the sample from which the free chains had been extracted was also 208 K.

The as-received samples were in the shape of sheets. These were cut into strips of 0.5 mm thickness, 3 mm width, and 12 mm length. These samples were studied by mechanical spectrometry with a Metravib dynamic mechanical analyzer. The details of the equipment have been given previously [10, 11]. Measurements on the sample were performed in presence of He and the temperature of the sample was controlled to within ± 0.1 K ; the strain amplitude of the sample in sinusoidal oscillation in the torsional mode was less than 10^{-4} . The instrument measures the absolute values of the real and imaginary components of the shear modulus, G' and G'' , respectively from which the mechanical loss tangent $\tan \varphi (= G''/G')$ is calculated. For obtaining isothermal spectra, the sample kept at fixed T was sinusoidal oscillated at frequencies in the range $2 \cdot 10^{-3}$ to 1 Hz. For isochronal measurements, the frequency, f , of the sinusoidal oscillation was fixed at 0.1 Hz, and G' and G'' were measured at different T during a temperature ramp of 0.5 K/min.

To study the effect of diffusion of chain-end SBR chains on the overall dynamics in the rubber region, we solvent treated the sample in order to extract the free chains from the cross-linked structure (following a protocol described elsewhere [5]). For this purpose, the sample was cut into discs (7mm diameter) and kept in xylene for seven days. It was then dried for 24h by keeping at 298 K and then further dried by keeping in vacuum at 10^{-3} Pa pressure at 333 K during 24h. The soluble fraction, $f_{soluble}$, was calculated by dividing the weight loss of the original sample after swelling (m_s) and drying (m_d), by the weight of the original sample (m_i)(Table 2):

$$f_{soluble} = \frac{m_i - m_d}{m_i} \cdot 100 \quad (2)$$

This sol fraction is made of free chains and of residual vulcanization system. An estimate of the free chain weight fraction is reported in table 2. It is negligible in SBR 1d and reaches 10% in SBR-1a which is the less cross-linked material.

The swelling volume ratio was calculated from:

$$Q_{swell} = 1 + \frac{m_s - m_d}{m_d} \left(\frac{\rho_{polymer}}{\rho_{solvent}} \right) \quad (1)$$

Where m_s and m_d are respectively the mass of the swollen and dry sample, $\rho_{polymer}$ is the density of the polymer (= 0.93 g/ml), and $\rho_{solvent}$ is the density of xylene (= 0.86 g/ml). Data are also listed Table 2. As expected, the swelling ratio increases with a decrease of the sulfur content in the material formulation. The material crosslink density (ν) can be deduced from the Flory-Rehner equation, within the assumption of a perfect network and tetra-functionality of the chemical crosslinks:

$$-\left[\ln(1 - n_2) + n_2 + \chi_1 n_2^2 \right] = V_1 \nu \left[n_2^{1/3} - \frac{n_2}{2} \right]$$

The soluble fraction was analyzed by steric exclusion chromatography to estimate the molecular weight (Mw) and polydispersity (Ip) of the free chains (Table 2). The SBRs 1a, 1b and 1c contained free chains of mol wt 38.9 - 40.0 kg/mol with a polydispersity around 2. The soluble fraction that can be extracted from SBR1d was too small to enable such analysis. Thus the cross-links density increases from SBR-1a to SBR-1c whereas the length of their free chain length is the same. It is noticeable that SBR-1d corresponds to the industrial elastomer for tire application and roughly corresponds to matrix in which we introduced free chains in a previous study [5].

Table 2: swelling experiment results

Sample name	Sulfur content (phr)	M free chain (kg/mol)*	Swelling ratio (S_r) $1 + \frac{M_s - M_d}{M_d} * \frac{\rho_p}{\rho_s}$	Soluble fraction (S_f) $\frac{M_i - M_d}{M_i} * 100$	Free chains fraction ** (FC _f)	Free chains Polydispersity (Ip)*
SBR-1a	0.3	40.0	14.4	13.6	10.6	1.9
SBR-1b	0.6	38.9	7.9	8.0	5.0	2.2
SBR-1c	0.9	39.7	6.5	4.1	1.1	2.5
SBR-1d	2.34	-	3.6	3.5	0.5	-

*steric exclusion chromatography results

** Estimated by subtraction of SBR-1d soluble fraction (considering has minimum of S_f in a SBR)

4 Results

Figure 1 (a) and (b) shows respectively the plots (isochrones) of G' and $\tan \varphi$ of SBR-1a measured for 0.1 Hz frequency. Since a relaxation peak in the loss tangent, $\tan \varphi$, is more

pronounced than the peak in G'' , and the magnitude of $\tan \varphi$ is seen as a more appropriate indicator of the loss of mechanical energy, we use the $\tan \varphi$ peak for our discussion.

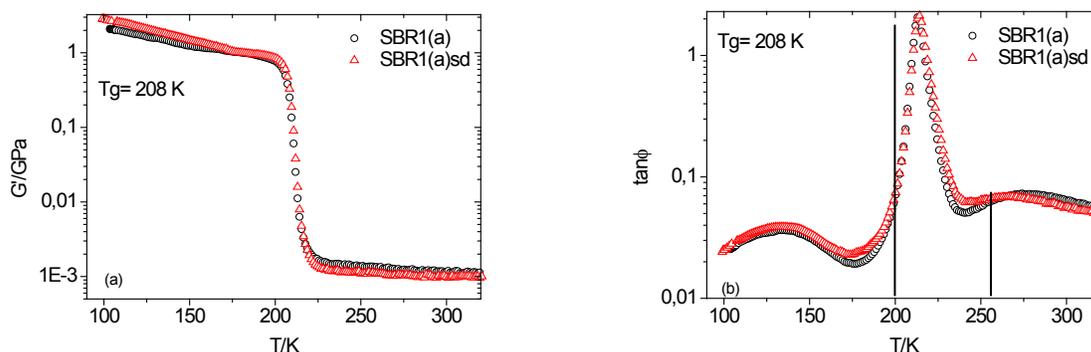


Figure 1: (a) The plots of G' of SBR-1a measured for 0.1 Hz frequency. (b) The corresponding plots of $\tan \varphi$. Circles denote the data for the as-received SBR-1a and the triangles the data for the sample that was swollen in xylene and dried for extracting any free chains from its structure. The value of T_g is indicated and the α and the α_{slow} marked. The lowest temperature peak is attributed to the β - (or the JG-) relaxation.

The plots show three relaxation peaks. The lowest temperature peak at 130 K is attributed to the β - (or the JG-) relaxation [12]. The prominent peak at 208 K to the α -relaxation and the broad peak at 217 K is referred to as the α_{slow} relaxation. After the free chains were extracted and only the attached chains remained in the structure, the strength of the α_{slow} peak only marginally decreased, but the features of the α -relaxation process did not change significantly. The peak temperature and heights in $\tan \varphi$ and G'' are listed in Table 3.

Table 3: Temperature and value of the maximum of α and α_{slow} peak

Material	α -peak temperature; ($\tan\phi$)	α_{slow} peak temperature; ($\tan\phi$)
SBR-1a	210 K; 1.7	271 K; 0.07
SBR-1b	210 K; 1.7	262 K; 0.06
SBR-1c	210 K; 1.7	261 K; 0.05
SBR-1d	210 K; 1.6	-

The peak temperature are within ± 2 K..

Figure 2(a) shows the plots of $\tan \varphi$ of the as-received SBR-1b measured for 0.1 Hz frequency and Figure 2(b) shows the corresponding plots of SBR 1c and 1d. Both SBRs show the two α and β relaxations similar to those observed for SBR-1a. High temperature relaxation can be observed only for SBR 1b and SBR 1c.

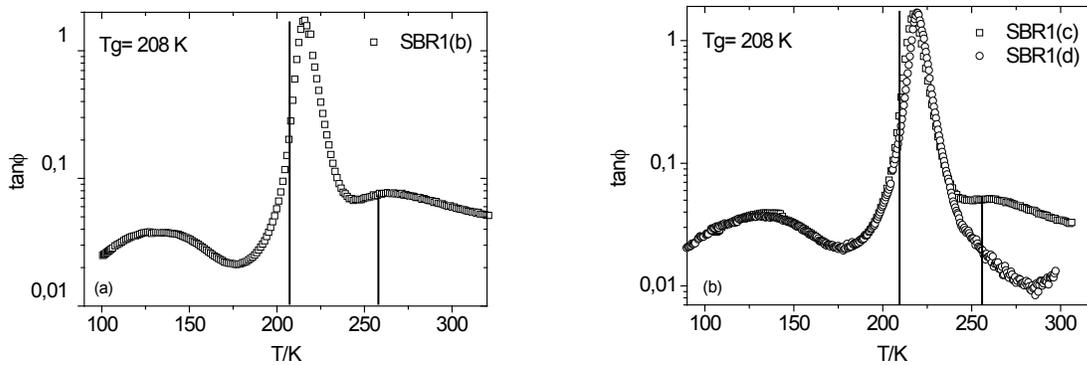


Figure 2: (a) The plots of $\tan \phi$ of the as-received SBR-1b measured for 0.1 Hz frequency. (b) The corresponding plots of SBR 1c and 1d. The value of T_g is indicated and the α peak and the α_x feature marked. The lowest temperature peak is attributed to the β - (or the JG-) relaxation.

The relaxation spectra of G' of the as-received SBR-1a are shown at different temperatures in Figure 3 (a) and the corresponding relaxation spectra of G'' and $\tan \phi$ are shown in Figure 3 (b) and 3(c) respectively.

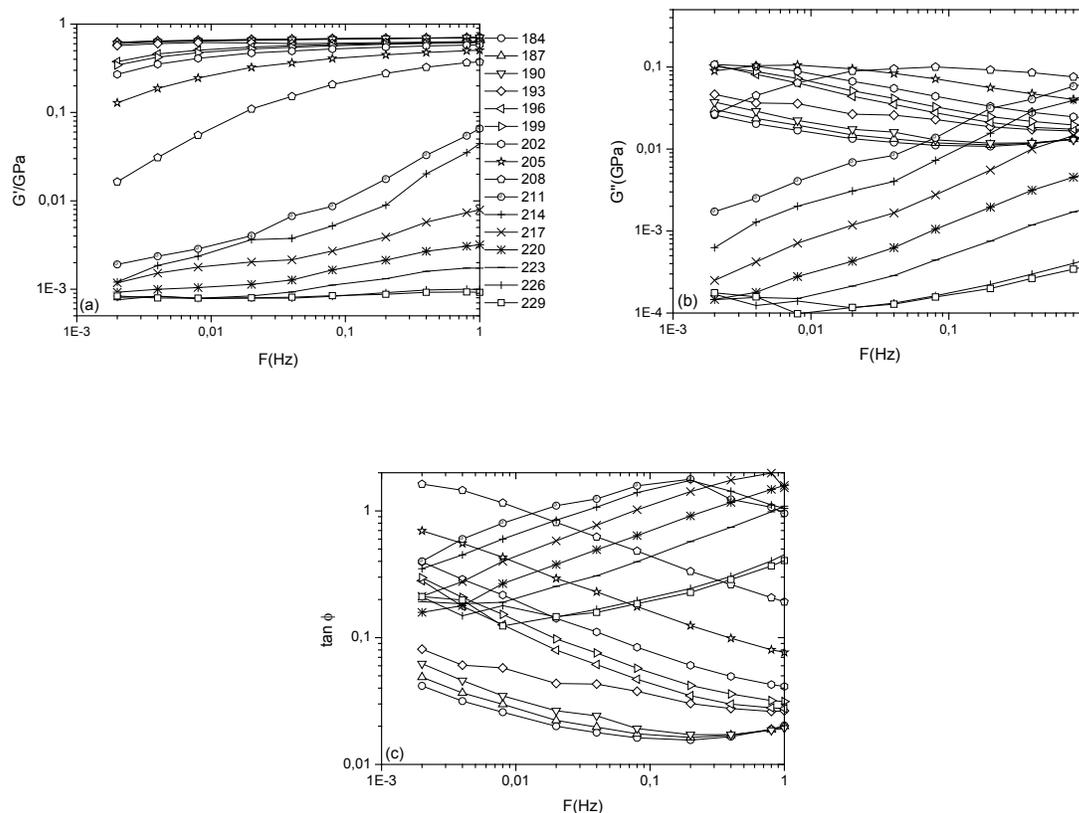


Figure.3. (a) The relaxation spectra of G' of the as-received SBR-1a. (b) and (c) the relaxation spectra of G'' and $\tan \phi$.

As mentioned earlier here, we extracted the soluble fraction (including the free chains) from SBR-1a, by swelling and drying and measured its G' , G'' , and $\tan \phi$ data to obtain

isochrones also at 0.1 Hz frequency. These isochrones are included in Figure 1(a) and 1(b). These show a marginally small change in the height of the α -relaxation processes.

5 Discussion

First we point out that for long polymers chain with chain entanglements and no cross-links, there is only the α -relaxation peak and only one plateau in G' and only one peak in G'' and $\tan\phi$. At high temperatures in the rubber plateau domain, these polymers show a terminal zone in which $\tan\phi$ rapidly increases with increase in T . The reptation, or tube model, is used to describe the viscous flow in this terminal zone [3]. The data in Table I show that the α -relaxation peak for 0.1 Hz frequency appears at 210 ± 1 K for all SBRs, whether they contain free chains or not. This indicates that there is little difference between the relaxation times of the SBRs at T close to T_g . In view of our finding of the α_{slow} relaxation processes we first discuss the nature of the α -relaxation in these SBRs and then we discuss the effects of the SBRs structure on these relaxation processes.

5.1 The α -relaxation spectra and the distribution of relaxation times

Except for SBR-1d, the other SBRs show features of the α_{slow} process in their G' and $\tan\phi$ at high temperatures, as is seen in Figures 1(a), 1(b), 2(a) and 2(b). These features appear either as a broad peak or as a shoulder on the high temperature side of the α -relaxation peak in $\tan\phi$, and as a corresponding change in the G' against T plots that is spread over a broad temperature range. The temperature of this peak for 0.1 Hz frequency is listed in Table I, along with the heights of the $\tan\phi$ and the G'' peaks. In general, the strength of α_{slow} relaxation in SBRs decreases on increasing the sulfur content, and also decreases with decrease in the swelling ratio and in the soluble fraction. These SBRs contain attached chains as well as a small fraction of free chains with entanglements. Both the attached and the free chains have entanglements, but only the attached chains are cross-linked to other chains by the sulfur atom. The plots for SBR-1a in Figure 1(b) show that when the free chains have been extracted from its structure, the high temperature peak in G'' and $\tan\phi$ only slightly decreases.

The isochrones for SBR-1d in Figure 2 (b) does not show the α_{slow} peak, and there was no indication of a decrease in the modulus expected from the presence of α_{slow} process. Although

this might appear anomalous, it is anticipated in view of the fact that the cross links density in SBR-1d would be at least a factor of four greater than SBR-1a, (as indicated by the swelling ratio of 3.6 and the cross-links density of $3.2 \times 10^{-4} \text{ g.mol}^{-1}$ for SBR-1d listed in Table I), and the initial SBR chains have a small polydispersity of 1.2. For the same molecular weights of 120×10^3 , a larger number of cross-links per unit volume leads to smaller length of the attached chains, and since the rubber modulus is sensitive to increase in the crosslinks density, the plateau value of G' for SBR-1d is higher than for other three SBRs, so far discussed.

To investigate the possibility that the α_{slow} relaxation peak in these SBRs could indicate possible phase separation or results of a crystalline structure that could form by segregation of some of the chains, we performed scanning transmission electron microscopy and wide angle x-ray scattering to investigate if any nanoscale structure were present in SBR-1a. The images obtained showed no evidence for crystalline domains nor separated phase. Therefore, we conclude that the α_{slow} process is due to the diffusion of chains in SBRs.

We begin our analysis in terms of the time-temperature superposition of the spectra of G' and of G'' . Although, it assumes that the distribution of relaxation times does not change with the temperature. We chose a reference temperature, $T_{\text{ref}} = T_g$ of 208 K at which the G'' peak would appear at 0.08 Hz, and horizontally shifted the spectra (along the frequency plane) until the data points for a given temperature superposed the data points for the spectra at T_{ref} . The amount of shift is thus the logarithmic shift factor, $\log(a_T)$ for different T . The shifted plots of the G' spectra for SBR-1a are shown in Figure 4(a). We also performed a similar shift (with same shift factors) of the G'' and $\tan \varphi$ spectra and the master plots are shown in Figure 4(b) and 4(c) respectively.

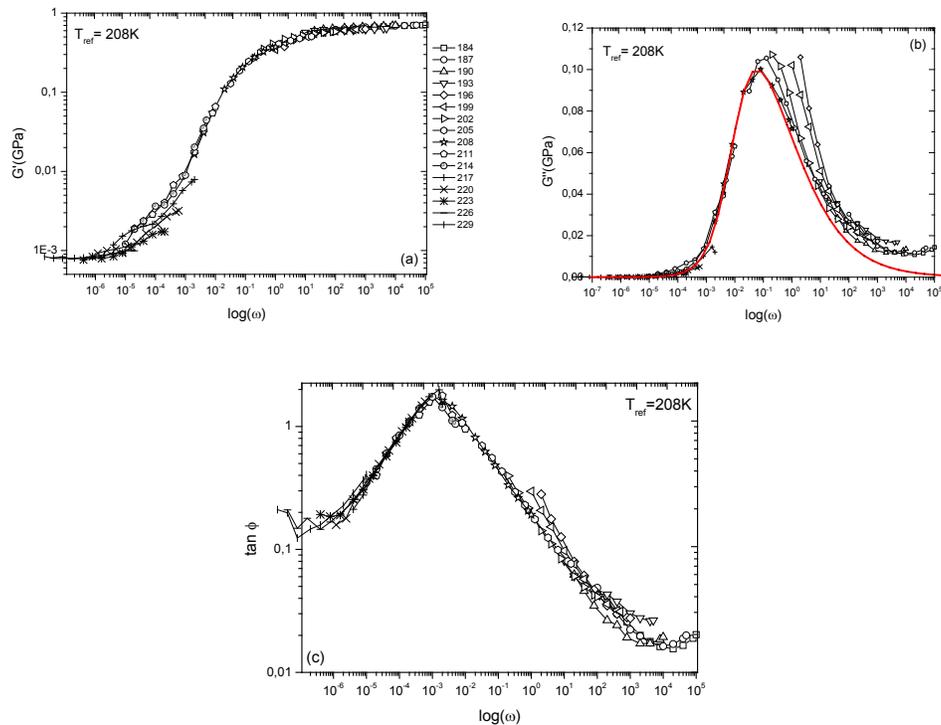


Figure 4: The time-temperature superposition of the spectra of G' (a) and of G'' spectra (b) of the α -relaxation process of SBR-1a. (c) The time-temperature superposition of the $\tan \phi$ spectra of SBR-1a. The continuous lines in the spectra in panel (b) is the fit of the non-exponential response function with $b = 0.4$

The relaxation spectra of materials in the ultra-viscous liquid and rubber states generally has a broad distribution of relaxation times which is described by the non-exponential relaxation parameter b of the normalized response function (KWW), $\phi(t) = \exp[-(t/\tau_0)^b]$ where τ_0 is the characteristic relaxation time of the distribution. We attempted to fit this function to the master plots of G'' in Figure. 4(b) in order to determine the parameter b . The fit obtained for $b = 0.4$ for the α -relaxation is shown by the continuous line in Figure. 4(a). We conclude that the distribution of relaxation times in G'' spectra of SBR can be described by the non-exponential relaxation function.

5.2 The relaxation time and its temperature dependence

The non-Arrhenius variation of the relaxation time τ , with T is usually described by the Vogel-Fulcher-Tammann equation, which is written as,

$$\log \tau = \log \tau_o + \left(\frac{B}{T - T_o} \right) \quad (2)$$

where B and T_o are empirical constants. When the time-temperature superposition is used, Eq (2) is written in the form,

$$\log(a_T) = \log(a_T)_o + \left(\frac{B}{T - T_o} \right) \quad (3)$$

We have plotted the shift factor fitting the data to Eq. (2) and the best fits are shown by a continuous line in Figure. 5. The best fit for the α -relaxation process of SBR-1(a) is given by:

$$\log(a_T) = -13 + \left[\frac{860}{(T - 180)} \right]$$

It is worthy to notice that T_o (Eq. 3) refers to the temperature at which the free volume should be equal to 0, if it was possible to keep the amorphous material in the glassy state. This temperature is obtained by linear extrapolation from measurements of T_g at decreasing temperature for decreasing cooling rate. In a comparable approach but focused on the entropy, the temperature at which the entropy becomes 0 so-called T_2 [13] was evaluated to follow $1.2 < T_g/T_2 < 1.5$. As T_o and T_2 are close, our $T_o = 180$ is consistent with other polymers of much higher T_g .

The plots in Figure 5 show that while the Vogel-Fulcher-Tammann equation describes the data satisfactorily at high temperatures, the $\log(a_T)$ values at T below T_g of 208 K are lower than the values obtained by the fitting of Eq. (3) to the data. This occurrence has occasionally been discussed in term of deviations from Eq. (2) by assuming that the α and the a_T values refer to an equilibrium state, i.e., a state in which the structure explores all of its configurations. In a previous discussion [14], we concluded that at low temperatures deviation from Eq. (1) indicates that the number of the so-called quasi-point defects do not change with change in T during the experiments, while at high temperatures they do change as T is varied (equilibrium state). In terms of the entropy and free volume theories, the configurational entropy, S_{conf} and the free volume become fixed at low T and the α and the a_T values indicate, as in ordered crystals, only the molecular or segmental diffusion from site to site. Briefly, according to the configurational entropy theory:

$$\tau(T) = \tau(T \rightarrow \infty) \exp\left(\frac{C}{TS_{conf}}\right) \quad (4)$$

In terms of time-temperature superposed spectra,

$$\log(a_T) = \log(a_T \rightarrow \infty) + \frac{C}{2.303 \cdot T \cdot S_{conf}} - \frac{C}{2.303 \cdot T_{ref} \cdot S_{conf}} \quad (5)$$

On cooling from the rubber state, both S_{conf} and T decrease and a_T increases more rapidly with decrease in T because S_{conf} decreases. But after SBR has vitrified, S_{conf} does not decrease on further cooling and any variation of a_T thereafter is due to change in T alone. Thus equ.5 is no more valid [14] and the slope of the $\log(a_T)$ against $\frac{T_{ref}}{T}$ plot decreases and it becomes linear.

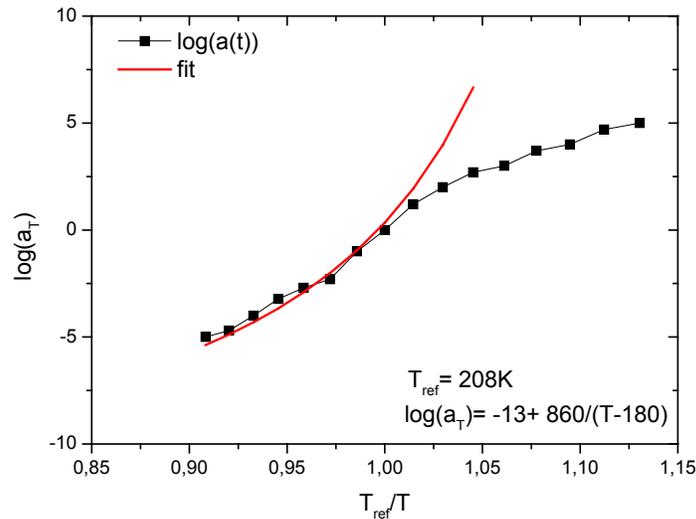


Figure-5: The shift factor, $\log(a_T)$, for the spectra of the as-received SBR-1a for different T is plotted against $(T - T_{ref})$, with T_{ref} taken as 208 K.

5.3 Mechanism of the α_{slow} relaxation

The α_{slow} relaxation observed here in SBR-1a, 1b and 1c would be related to the motion of the attached chains and their entanglement density. As seen in Figure. 1(b), extraction of any free chains by swelling and then drying of SBR-1a causes the minimum between the α -relaxation and the α_{slow} -relaxation at ~ 180 K and the minimum between the α -relaxation and α_{slow} -relaxation at ~ 238 K to become shallower. Since the height of the $\tan\phi$ peak of the three

relaxations does not change significantly, it means that extraction of the free chains, if any, brings the three relaxations somewhat closer to each other in the temperature plane. On the basis of the finding that swelling and drying of SBR-1a have marginally small effect on the α_{slow} relaxation, we consider the molecular origin of the α_{slow} relaxation in terms of the motion of those chains that are attached at one end and free at the other end, and we refer to these as entangled chain ends. In a modified view of reptation, which is based on a mathematical description of the dynamics of star-shaped polymers, in which only one end of the chain is attached to a crosslink, and relaxation is seen to involve spontaneous fluctuations of chain-end retraction by forming entanglement. McLeish [15] described how the relaxation time corresponding to the chain end retraction can be related to the relaxation time of reptation of the same chain. He assumed that a quadratic form of potential function determines the fluctuation dynamics of an arm of an entangled star polymer. In the process of chain retraction within the reptation tube model, segments of an affinely deformed tube are rapidly vacated *via* internal Rouse modes as the chain regains its primitive path length. Thus the ends of the elongated tube into which the chain had extended vanish as the primitive path length is achieved within the dimension of the original tube. Doi [4] had identified this process with fluctuations driven stretching and contraction of the chain along the tube, or contour-length fluctuations. The full stress relaxation function is thus given by,

$$G(t) = G_{\text{reptn}}(t) + G_{\text{retract}}(t) + G_{\text{Rouse}}(t)$$

According to Curro's theory of chains-end retraction by reptation, the relaxation time corresponding is written as [8, 9]:

$$\tau_{\text{retract}} = \tau_R \left(\frac{M_{\text{polymer}}}{M_e} \right) \exp \left[\alpha \left[\left(\frac{M_{\text{polymer}}}{M_e} \right) \right] \right] \quad (6)$$

where τ_{Rouse} is the relaxation time corresponding to the Rouse mode also known as the segmental mode, M_{polymer} is the molecular weight of the polymer chains and M_e is the molecular weight of the chain between two entanglements and/or crosslinks. For a lattice model α depends only on the coordination number of the lattice q [7]: $\alpha = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{q^2}{4(q-1)} \right) = 0.6$ ($q=12$).

In the limit of high molecular weight at which T_g reaches its constant value asymptotically with increase in the molecular weight, and the relaxation time of the segmental mode does not

change with further increase in the molecular weight, the relaxation time of the α -process becomes equal to τ_{Rouse} , and one writes $\tau_{\text{Rouse}} = \tau_{\alpha}$. By substituting in Eq. (6):

$$\tau_{\text{retract}} = \tau_{\alpha} \left(\frac{M_{\text{chain-end}}}{M_e} \right)^{3/2} \exp \left[\alpha \left[\left(\frac{M_{\text{chain-end}}}{M_e} \right) \right] \right] \quad (7)$$

Eq.(7) implies that for a given polymer of high molecular weight, τ_{retract} would be directly proportional to τ_{α} , i.e., it would vary with the temperature and pressure just as τ_{α} varies with a constant of proportionality given by $(M_{\text{chain-end}}/M_e)^{3/2} \exp[\alpha (M_{\text{chain-end}}/M_e)]$ and the ratio $\tau_{\text{retract}}/\tau_{\alpha}$ would be equal to this proportionality constant. In graphical terms, it means that plot of $\log \tau_{\text{retract}}$ can be obtained by a vertical displacement of the plot of $\log \tau_{\alpha}$. When the cross-link density is small, as in the case of this SBR, M_e results mainly from the number of entanglements by volume unit. Here we recognize that τ_{Rouse} has an intrinsic temperature dependence as well as an extrinsic temperature dependence through the monomeric friction coefficient and the number of monomers between two successive elements along the same chain, according to:

$$\tau_{\text{Rouse}} = \frac{b^2 \xi_0 N_e^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (9)$$

where b is the length of one monomer, ξ_0 and N_e are the temperature-dependent monomeric coefficient, and the number of monomers between two successive elements along the same chain respectively, and k_B the Boltzmann constant. It is notable that the extrinsic temperature dependence of τ_{Rouse} comes from ξ_0 . In fact, ξ_0 should follow an exponential temperature dependence (typical to diffusion processes) much more effective than the linear temperature dependence of the denominator.

To return to our analysis, we extrapolate τ_{α} from the master plot of the α -relaxation spectra and obtain a value $\tau_{\alpha} = 2.2 \times 10^{-4}$ s at 262 K at which the α_{R} -retraction peak appears in the $\tan \varphi$ plot of SBR in Figure.1. According to the theory of elasticity, the rubber plateau value of shear modulus is given by, $G_{\text{plateau}} = nRT$, where n (in mol.m^{-3}) is the density of elastically active chains and R is the gas constant. We measured the G_{plateau} value of an uncross-linked SBR of the same mol wt at 290 K in a separately performed rheometry experiment, and found that the G_{plateau} value is 0.62 MPa. By using ρ of SBR as 1.0 g ml^{-1} in the relation, $M_e = \rho RT/G_{\text{plateau}}$, we obtain $M_e = 3700 \text{ g mol}^{-1}$.

The relaxation time for the α_{slow} process deduced from the peak in Figure.1(a) is 1.6 s [= $1/(2\pi \times 0.1 \text{ Hz})$]. By using $M_e = 3700 \text{ g mol}^{-1}$, and the extrapolated $\tau_{\alpha} = 2.2 \times 10^{-4}$ s at 262 K in Eq.

(7) we calculated $\tau_{\text{retract}}=1.6$ s. Alternatively we may calculate M_{polymer} by assuming that τ_{retract} in Eq. (7) is 1.6 s and then examine if this $M_{\text{chain-end}}$ is consistent with regards to the cross-link density of the different SBR (i) [10]. The calculated $M_{\text{chain-end}}$ is $25\,500\text{ g mol}^{-1}$.

The agreement between the calculated and measured values clearly shows that reptation of chains-end in the cross-linked SBR structure can be modeled by the Curro equation for the chain retraction.

6 Conclusion

In our previous work [5], we prepared a cross-linked SBR (similar to SBR-1d) material containing a large population of entangled but unattached chains of mol wt 116×10^3 . To distinguish it from the SBRs studied here, we refer to it as SBR-2 and compare its relaxation dynamics with those of the SBRs of this study. Figure 6(a) shows the plot of G' of SBR-2 measured for 0.1 Hz frequency, and Figure. 6(b) shows the corresponding plot of $\tan\phi$. We have also plotted the G' and $\tan\phi$ for 0.1 Hz frequency of the SBR-2 sample from which the free (untethered) chains were extracted by swelling and thereafter drying. Before extraction, these results show a relaxation peak at a temperature of $1.41 T_g$ which we had called the α_R -relaxation and this peak disappeared after free chain extraction. To investigate its origin, we successfully used the Doi-Edwards [4] formalism for the reptation of chains.

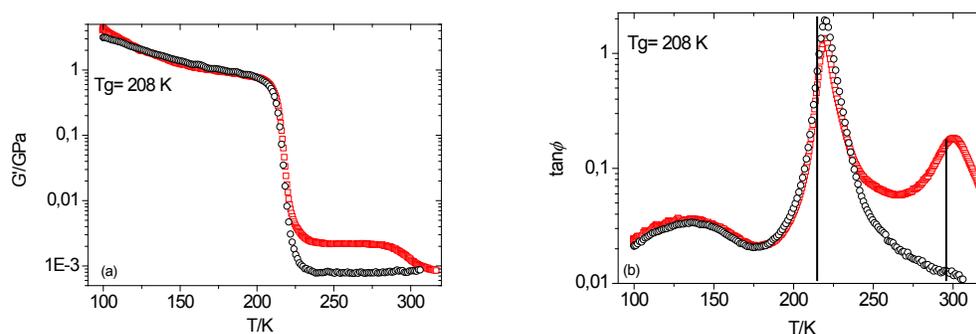


Figure 6: (a) The plots of G' of SBR-2 measured for 0.1 Hz frequency. (b) The corresponding plots of $\tan\phi$. The squares denote the data for the as-received SBR-2 and the circles the data for the sample that was swollen in xylene and dried for extracting any free chains from its structure. The value of T_g is indicated and the α and the α_x marked. The lowest temperature peak is attributed to the β - (or the JG-) relaxation. The plots are taken from our previous study for the purpose of comparison here.

To summarize, it appears that in slightly crosslinked rubbers like SBR used for automotive applications, two different types of relaxations may occur at temperature above

their glass-rubber transition temperature. Their mechanisms are related to macromolecules mobility but differ depending if the chains are free i.e. not crosslinked to the rubber network or are tethered to this network. The dynamics of free chains has been found to follow the Doi - de Gennes - Edward reptation theory, while, long enough chains tethered to the network (chain ends) induce an above T_g relaxation with a dynamics following the Curro theory. The main difference is the chain or chain-end molecular weight dependence of the average relaxation times of these two mechanisms. In both case, these relaxation mechanisms are at the origin of energy dissipation, and must be avoided as far as possible, as they correspond fairly well with the temperature - time window of automotive normal use in rolling situation.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Michelin Company for materials preparation and Professor G. P. Johari (McMaster University, Hamilton, Canada) for discussion and suggestions.

Bibliographie

1. Benallal, A., et al., *Linear viscoelasticity revisited: the relaxation function of monodisperse polymer melts*. *Macromolecules*, 1993. **26**(26): p. 7229-7235.
2. Rouse, P.E., *A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers*. *The Journal of Chemical Physics*, 1953. **21**(7): p. 1272-1280.
3. de Gennes, P.G., *Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*. *The Journal of Chemical Physics*, 1971. **55**(2): p. 572-579.
4. Doi, M. and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* 1988: Clarendon Press.
5. Souillard, C., et al., *Dynamic mechanical relaxation of cross-linked styrene-butadiene polymers containing free chains: Possibility of reptation*. *Polymer*, 2014. **55**(20): p. 5218-5225.
6. De Gennes, P.G., *Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model*. *Macromolecules*, 1976. **9**(4): p. 587-593.
7. Pearson, D.S. and E. Helfand, *Viscoelastic properties of star-shaped polymers*. *Macromolecules*, 1984. **17**(4): p. 888-895.
8. Curro, J.G., D.S. Pearson, and E. Helfand, *Viscoelasticity of randomly crosslinked polymer networks. Relaxation of dangling chains*. *Macromolecules*, 1985. **18**(6): p. 1157-1162.
9. Curro, J.G. and P. Pincus, *A theoretical basis for viscoelastic relaxation of elastomers in the long-time limit*. *Macromolecules*, 1983. **16**(4): p. 559-562.
10. Chenal, J.-M., et al., *Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain-induced crystallization*. *Polymer*, 2007. **48**(4): p. 1042-1046.
11. Etienne, S., et al., *Automatic System for Analysis of Micromechanical Properties*. *Review of Scientific Instruments*, 1982. **53**(8): p. 1261-1266.
12. Roland, C.M., et al., *Evolution of the Dynamics in 1,4-Polyisoprene from a Nearly Constant Loss to a Johari-Goldstein β -Relaxation to the α -Relaxation*. *Macromolecules*, 2004. **37**(7): p. 2630-2635.
13. Adam, G. and J.H. Gibbs, *On Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids*. *Journal of Chemical Physics*, 1965. **43**(1): p. 139-&.

14. Cavaille, J.Y., J. Perez, and G.P. Johari, *Molecular Theory for the Rheology of Glasses and Polymers*. Physical Review B, 1989. **39**(4): p. 2411-2422.
15. Milner, S.T. and T.C.B. McLeish, *Parameter-Free Theory for Stress Relaxation in Star Polymer Melts*. Macromolecules, 1997. **30**(7): p. 2159-2166.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail porte sur les mouvements moléculaires dans les caoutchoucs, que l'on soit à basse température dans le domaine vitreux ou à haute température dans le domaine caoutchoutique. Nous avons cherché, à travers les résultats de spectroscopies mécanique et diélectrique, à comprendre le rôle de chaque groupement moléculaire présent dans les polymères dans ses relaxations. Des résultats expérimentaux ont été obtenus et analysés dans le domaine des relaxations β , α mais aussi à plus haute température, pour les relaxations de bouts de chaînes et de chaînes libres.

Le premier chapitre expérimental (chapitre III) était consacré à l'étude des relaxations secondaires et notamment à l'effet de la microstructure chimique (taux de butadiène 1,4 (dont taux de *cis* et taux de *trans*), taux de butadiène 1,2 (*vinyle*) dans les PB, mais aussi taux de styrène dans les SBR) sur les relaxations secondaires du PB et du SBR. Les résultats ont amené au développement d'un modèle simple résultant de la somme de deux fonctions Havriliak-Negami, permettant de décrire les isochrones obtenues en spectrométrie mécanique, quelle que soit la fréquence étudiée. A partir de ce modèle nous avons pu démontrer que les mouvements des groupements butadiène 1,2 (*vinyle*) sont responsables de la contribution haute température de la relaxation β alors que ceux des groupements butadiène 1,4 *cis* et *trans* sont responsables de la partie basse température.

Dans le chapitre IV, nous nous sommes ensuite intéressés aux relaxations α de ces mêmes matériaux. L'évolution des temps de relaxation mécaniques avec la température normalisé par rapport à la T_g est quasiment constante d'une microstructure chimique à l'autre et d'un polymère à l'autre. A partir des courbes maîtresses, la théorie de Perez a été utilisée pour déterminer le paramètre d'ordre χ du matériau en dessous de T_g , dans son état iso-configurationnel. Les valeurs d'énergies

d'activation des relaxations α et β , et de ce paramètre sont tout à fait cohérentes, lorsque l'on prend pour l'énergie d'activation de la β celle déduite pour sa contribution haute température. Les groupements vinyles associés à cette contribution auraient donc un rôle prépondérant dans la relaxation α . Par ailleurs, en spectroscopie diélectrique, les temps de relaxation α sont proches des temps mécaniques. C'est particulièrement vrai pour le PB (si l'on se réfère aux résultats de la littérature). Néanmoins, pour le SBR un phénomène de conduction, attribué à la mobilité des additifs ajoutés dans le polymère pour la réticulation ou même la synthèse, apparaît à haute température. Ces mêmes additifs pourraient également introduire une relaxation supplémentaire au-dessus, au voisinage de la relaxation α .

Nous avons ensuite extrapolé nos temps de relaxation α et β à haute température (avec l'équation VFT et d'Arrhenius respectivement), dans la zone de jonction de ces deux relaxations. Les temps de relaxation α convergent tous vers un temps unique correspondant au temps de Debye (10^{-12} s). A température ambiante, les temps de relaxation β sont beaucoup plus courts à cause de la forte coopérativité des mouvements impliqués. Lorsqu'on augmente la température, cette coopérativité diminue grâce à la diminution des interactions intermoléculaires. On peut donc penser qu'à très haute température, le temps de relaxation β tend à se rapprocher du temps de Debye. Ni la spectrométrie mécanique, ni la spectroscopie diélectrique ne permettent de vérifier cette hypothèse car les relaxations se recouvrent dans ce domaine.

Le chapitre V était consacré à l'effet d'ajout de perturbateurs de mobilité, sur les relaxations α et β . Parmi les différentes huiles et résines utilisées pour diluer nos polymères, seule l'huile polaire modifie considérablement la mobilité basse température : la contribution haute température de la relaxation secondaire β , attribuée chapitre III aux groupements vinyles, est pratiquement supprimée après dilution. On peut donc conclure que cette huile bloque les mouvements associés aux groupements 1,2 *vinyles* et favorise ceux associés aux groupements 1,4 *cis/trans*. En outre, la relaxation α n'est que très peu perturbée par l'ajout de diluants, quel que soit

celui étudié, en dehors de la modification de sa position sur le spectre en température, qui suit l'évolution de la température de transition vitreuse.

Dans le chapitre VI, nous nous sommes ensuite intéressés à la mobilité haute température (pour $T > T_g$) et notamment aux phénomènes de reptation de chaînes libres dans un SBR synthétisé *ad hoc*. Nous avons constaté l'apparition d'une relaxation, α_R , à une température de 90K supérieure à la T_g de notre matériau initial. Les temps de relaxation calculés à partir de la théorie de la reptation sont en accords avec ceux issus de ces résultats expérimentaux. Les chaînes libres dans le réseau réticulé se comportent donc comme si elles étaient dans un polymère non réticulé.

Enfin, dans le chapitre VII, nous avons plus particulièrement étudié une relaxation qui apparaît dans nos matériaux moins réticulés, à des températures supérieures à T_g mais inférieures à la température de relaxation de chaînes libres. En travaillant sur un SBR à taux de réticulation variable, et en nous appuyant sur les travaux de Curro nous avons pu attribuer cette relaxation à de la rétraction de bouts de chaînes.

Perspectives

De nombreuses perspectives peuvent être proposées à l'issue de ce travail.

Tout d'abord, le chapitre III suppose que la contribution des différents groupements dans impliqués dans la relaxation secondaire ne dépend que de leur fraction massique. Cette hypothèse mériterait des expériences supplémentaires pour être confirmée. Il s'agirait ainsi d'étudier des systèmes similaires mais avec un taux de styrène variant sur une plus large gamme. Les données supplémentaires issues de ces expériences pourront être alors analysées à l'aide de notre modèle phénoménologique basé sur la description d'Havriliak-Negami. Le rôle prépondérant, à hautes températures du butadiène 1,2 et à basse température du butadiène 1,4, pourrait justifier une étude systématique de nos

matériaux par RMN du solide pour identifier, cette fois plus directement, les groupements impliqués dans la relaxation. Enfin, le travail de modélisation en dynamique moléculaire de systèmes polymères simples, de chaîne complètement linéaire (comme l'est un polybutadiène 1,4) ou avec un groupe pendent (similaire à un polybutadiène 1,2), initié lors de ma thèse, devra être poursuivi car il pourrait apporter des informations qualitatives sur les différences de mécanismes relaxationnels β lorsque le taux de butadiène 1,2 augmente dans un SBR.

La question du lien entre les mécanismes précurseurs de la relaxation α et la relaxation β reste pertinente. Nos résultats suggèrent que les mécanismes précurseurs de la α dans nos matériaux sont associés aux groupements butadiènes 1,2 vinyliques. Là encore, la dynamique moléculaire pourrait apporter un éclairage nouveau. Il est en effet possible, via la modélisation de mieux différencier (ou non, c'est là la question) les mouvements à petite échelle et ceux de plus grande ampleur à haute température, et ceci avec des polymères avec ou sans groupe pendent. Du point de vue expérimental, nous avons semble-t-il, été gêné en diélectrique par la présence du système de vulcanisation ou des résidus de synthèse. Il faudrait confirmer cette hypothèse par une étude des mêmes polymères non réticulés, et/ou lavés par gonflement.

Il faudrait compléter les résultats sur les diluants en se concentrant cette fois que les huiles ou résines polaires compatibles avec nos matériaux, mais aussi avec la mise en œuvre industrielle. En effet, on rappelle qu'un des objectifs était d'augmenter la dissipation énergétique (donc la chute de module) au passage de la transition vitreuse du matériau pour améliorer l'adhérence lors du freinage. Il reste encore à trouver un diluant permettant de « rapprocher la relaxation β de la relaxation α pour obtenir un comportement proche de celui du poly-butyle qui s'avérerait avoir un comportement optimal.

Conclusion générale et perspectives

L'étude des reptations de chaînes libres pourrait se compléter en faisant varier le taux de réticulation dans le SBR, la proportion de chaînes libres ou encore la longueur de ces chaînes. On peut aussi envisager de travailler sur d'autres SBR ou élastomères pour voir l'effet de la microstructure chimique. Le même type de travail pu être réalisé pour les rétractions de bouts de chaînes. Nous nous sommes par défaut, concentré sur le SBR 20/27/13 mais l'étude de ce phénomène sur d'autres microstructures ou d'autres polymère n'est pas à exclure. L'idée est de trouver les limites des lois de De Gennes, Doi et Edwards pour les chaînes libres ou du modèle de Curro pour les rétractions de bouts de chaînes. Comprend le rôle de chaque paramètres permettra par la suite de contrôler les dissipations énergétiques dans cette zone de température et donc de réduire au maximum les dissipations dans la zone de résistance au roulement.

TABLE DES SYMBOLES

a	Largeur du tube	τ	Temps
B	Paramètre de la loi Vogel Fulcher Tamman	τ_c	Temps de coupure du modèle des effets couplés de Ngai
b	Longueur d'un monomère	τ_N	Temps de rétraction de bout de chaîne
b_{KWW}	Exposant de la loi exponentielle KWW	τ_{ox}	Temps pré-exponentiel de la relaxation x
C	Capacité	τ_R	Temps de Rouse
C_1, C_2	Paramètre de la loi William Landel Ferry	τ_{rep}	Temps de reptation
D	Coefficient de diffusion de Fick	φ	Déphasage
Ea	Energie d'activation	χ	Paramètre d'ordre
G*	Module mécanique	χ', Q	Paramètres du modèle bi- parabolique
G_{nr}, G_r	Module non relaxé, module relaxé		
I	intensité		
J*	Complaisance mécanique		
k	Constante de Boltzmann $= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$		
L	Longueur de la chaîne primitive		
M	Masse molaire du polymère		
M*	Module diélectrique		
Me	Masse entre enchevêtrements		
N	Nombre de Kuhn		
P	Polarisation		
q	Nombre de coordination		
R	Résistance		
R	Constante des gaz parfait $= 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$		
T	Température		
Tg	Température de transition vitreuse		
U	Tension		
Z	Impédance		
α_{HN}, γ_{HN}	Exposants de la loi HN		
ΔH_a	Enthalpie d'activation		
ΔS_a	Entropie d'activation		
ε	Déformation		
E*	Permittivité diélectrique		
ε_0	Permittivité diélectrique du vide		
ζ	Coefficient de friction monomérique		
η	Viscosité		
ρ	Volume molaire		
σ	Contrainte mécanique		

FOLIO ADMINISTRATIF

THÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

NOM : SOUILLARD
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : 06 Juillet 2015

Prénoms : Chloé

TITRE : Impact de la microstructure chimique sur la mobilité moléculaire dans les élastomères en régime linéaire

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2015-ISAL-0058

Ecole doctorale : Matériaux

Spécialité :

RESUME : Ce travail porte sur les mouvements moléculaires dans les caoutchoucs composants les pneumatiques : les polybutadiènes (PB) et les copolymères de polystyrène et polybutadiène (SBR). L'intérêt de cette étude est double : Nous souhaitons à partir de résultat de spectroscopies mécanique et diélectrique, comprendre l'origine moléculaire des relaxations dans ces élastomères, mais aussi voir le rôle de la microstructure chimique dans la mobilité moléculaire.

Nous travaillons donc sur des matériaux différents par leur microstructure chimique à travers leurs taux respectifs de butadiène 1,2 *vinyle*, de butadiène 1,4 *cis/trans* ou encore de styrène pour les SBR. L'étude de la modification de la microstructure passe aussi par l'ajout de diluants qui servent de perturbateurs à la mobilité.

La gamme de température balayée est comprise entre 90K et 350K et permet ainsi l'étude systématique de toutes les relaxations présentes dans les polymères de l'étude : La relaxation β , à plus basse température, la relaxation α pour des températures proches de T_g mais aussi, à plus haute température, les relaxations de bouts de chaîne et enfin les phénomènes de reptation de chaînes libres pour des températures 90K supérieures à T_g .

Les techniques de spectroscopie mécanique ($1.10^{-4}/1$ Hz) et diélectrique ($0,1/1.10^6$ Hz) permettent d'obtenir des résultats sur un large domaine fréquence /température. Par ailleurs, les couplages mécanique d'une part et électrique d'autre part étant de nature différente, les informations obtenues par les deux techniques sont complémentaires.

Le développement d'un modèle nous permet de démontrer que les mouvements des groupements butadiène 1,2 (*vinyle*) sont responsables de la contribution haute température de la relaxation β alors que ceux des groupements butadiène 1,4 *cis* et *trans* sont responsables de la partie basse température. L'étude approfondie de la relaxation α à l'aide du modèle de Perez amène à penser que ces mêmes groupements butadiène 1,2 *vinyles* jouent aussi un rôle non négligeable dans cette relaxation α . La dilution par une huile polaire provoque la suppression de la partie haute température de la relaxation β et amène ainsi à une modification de sa mobilité basse température. Diminuer la réticulation dans un polymère entraîne revient à augmenter la longueur des bouts de chaîne. Ces bouts de chaînes peuvent alors relaxer selon les lois de rétraction de bouts de chaîne développées par Curro à partir des modèles de Pearson et Helfand. Enfin, les chaînes libres introduites dans un polymère réticulé suivent la théorie de la reptation de De Gennes-Doi-Edwards.

MOTS-CLÉS : mobilité moléculaire, élastomères, reptation, microstructure, rétraction de bouts de chaîne

Laboratoire (s) de recherche : MATEIS, INSA de Lyon

Directeur de thèse: Jean-Yves CAVAILLE

Président de jury : Jean-Marc LEFEBVRE

Composition du jury : Cédric LORTHIOIR, Ane-Lise FAIVRE, Laurent HEUX, Jean-Yves CAVAILLE, Laurent CHAZEAU, Régis SCHACH