

FIGURE 1.1 – Charles Goodyear 1839 (SNCP, 2011)

1.1 Introduction

De part leurs diversités (monomère, formulation) et leurs comportements complexes (grandes déformations, caractère dissipatif), les élastomères sont de plus en plus utilisés dans des applications industrielles (éléments de transmission, supports moteur, pièces d'étanchéité ...). L'objectif de ce chapitre est de proposer une approche complète du comportement mécanique du matériau de notre étude, indispensable dans le choix du modèle mathématique le plus adapté pour décrire sa réponse mécanique. Une première partie sera consacrée à la bibliographie concernant le matériau, qui traitera principalement du comportement mécanique des élastomères. Ensuite, après avoir présenté les dispositifs et protocoles expérimentaux utilisés dans la caractérisation de notre matériau, nous présenterons les résultats obtenus et les exploiterons.

1.2 Bibliographie

1.2.1 Du caoutchouc naturel au caoutchouc synthétique

Le caoutchouc provient du latex issu de différentes plantes, dont l'hévéa. Le terme caoutchouc signifie en Quetchuan bois ("cao") qui pleure ("tchu"). A partir du 15^e siècle, alors que les Européens partent à la découverte du "nouveau monde", ils observent l'utilisation locale de ce matériau dans des produits tels que les balles, les bottes, les toiles ... De retour de son voyage en Amérique du sud, en 1745, Charles Marie de la Condamine, avec François Fresneau, communiquent leur travaux concernant le caoutchouc à l'Académie des Sciences de Paris. En 1770 apparaissent les premières gommes à effacer en Grande-Bretagne. En 1819, Thomas Hancock découvre le procédé de "mastication", permettant ainsi la mise en forme ultérieure du matériau. C'est en 1839 que Charles Goodyear constate qu'en chauffant un mélange de caoutchouc et de soufre, les qualités élastiques du matériau sont améliorées et définitivement stabilisées : c'est la vulcanisation.

L'industrie du caoutchouc commence son essor, mais le coût de la matière première reste élevé car seul le Brésil est producteur. Ainsi, Wickham, planteur britannique installé au Brésil en 1876, recueille 70000 graines d'hévéa pour les mettre à germer en Angleterre puis les planter dans les colonies d'Asie du sud-est. Seuls 3000 plants sont expédiés à Ceylan. Ils sont à l'origine d'une grande partie des plantations de caoutchouc dans le monde. En 1888, Dunlop réinvente le pneumatique utilisé pour les vélos en collant à la roue en bois des bandes de caoutchoucs. Cette technologie est également transposée pour

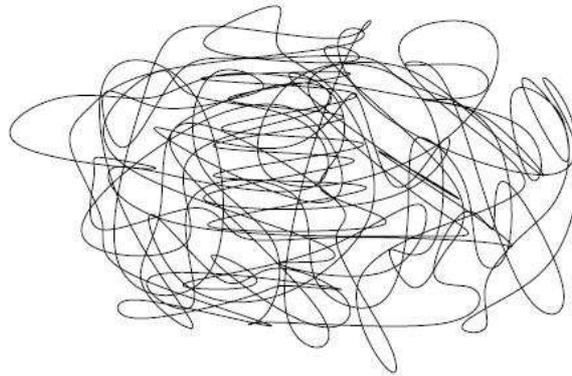


FIGURE 1.2 – Configuration sous forme de pelote statistique

les automobiles à partir de 1895. En 1909, le chimiste allemand Friedrich Hofmann dépose le premier brevet pour un véritable caoutchouc synthétique. Il faut attendre la première guerre mondiale et les effets du blocus pour initier une production industrielle de caoutchouc synthétique, qui prend de l'ampleur au fil des années, jusqu'à atteindre le niveau de celle du caoutchouc naturel dans les années 60. La crise pétrolière de 1973 provoque une remise en question de la prépondérance des caoutchoucs issus de l'industrie du pétrole. Après des décennies, le ratio entre caoutchoucs synthétiques et caoutchouc naturel est de nos jours à 60/40.

1.2.2 Généralités sur les élastomères

Les élastomères synthétiques sont constitués de longues chaînes macromoléculaires, issus de la polymérisation de motifs monomères, conférant au matériau ses propriétés physico-chimiques. A l'état cru, les chaînes macromoléculaires, configurées sous forme de pelote statistique aléatoire (fig 1.2), ne sont reliées entre elles que par des liaisons faibles, qui conduisent à un glissement inter-chaînes pour de faibles contraintes.

La vulcanisation crée des liaisons fortes, menant à la création d'un réseau tridimensionnel. Historiquement, la vulcanisation implique la réticulation au soufre. Actuellement, il existe une diversité de vulcanisation, suivant le type de liaisons créées entre chaînes, dont les principales sont :

- La vulcanisation au soufre, en créant des ponts $-C-S_n-C-$ (fig. 1.3) par l'incorporation de soufre. Cette technique permet l'obtention de bonnes caractéristiques mécaniques, au détriment d'une tenue à la température plus délicate à obtenir.
- La vulcanisation au peroxyde, en créant des ponts $-C-C-$ par réactions radicalaires générées par les peroxydes. Cette vulcanisation apporte des bonnes tenues en température, mais des propriétés mécaniques légèrement plus faibles que celles de la vulcanisation au soufre.
- La vulcanisation aux oxydes métalliques, spécifique aux élastomères hallogénés (CR, BIIR, CIIR ...).

Les éléments fondamentaux structurant les propriétés d'un caoutchouc sont les types de polymère et de vulcanisation. Cependant, les propriétés obtenues par ce biais peuvent être améliorées par l'usage d'éléments secondaires tels que les charges, les plastifiants, les accélérateurs ... Les charges sont utilisés pour rigidifier le matériau (fig. 1.4).

Les deux charges renforçantes les plus utilisées dans l'industrie du caoutchouc sont la silice et le noir de carbone. La première provient principalement de la neutralisation de silicate de sodium par un acide

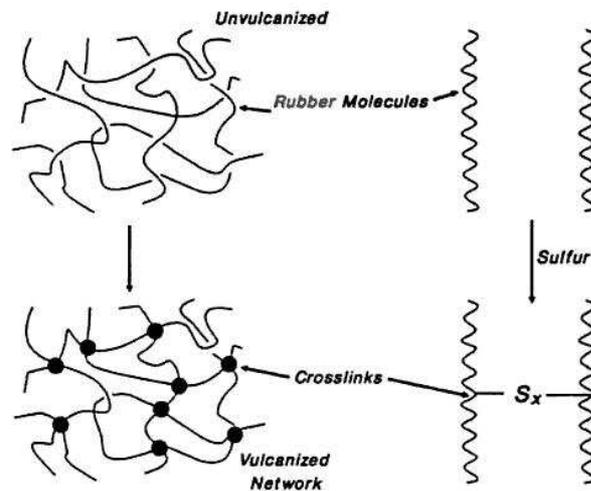


FIGURE 1.3 – Création d'un réseau tridimensionnel par vulcanisation (Barbin et Rodgers, 1994)

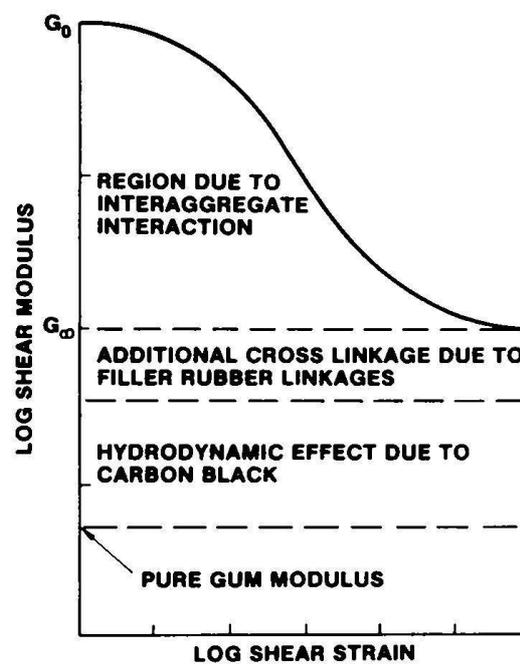


FIGURE 1.4 – Contribution du noir de carbone dans le module de stockage d'un élastomère (Medalia, 1978)

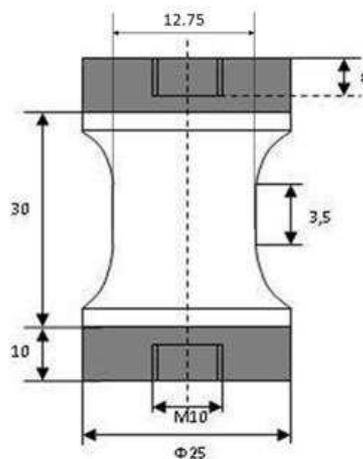


FIGURE 1.5 – Image d'une éprouvette diabolo

(Boudimbou, 2011) tandis que le second résulte de la combustion incomplète d'hydrocarbures dans un four (Gauchet, 2007). Les ingrédients présents dans la formulation du matériau sont introduits dans un mélangeur interne. Ce dispositif est constitué de deux rotors placés dans une chambre fermée et thermorégulée. Ceux-ci, positionnés en vis-à-vis, tournent en sens contraire. Cette étape permet de faciliter la mise en oeuvre du matériau brut (en coupant les chaînes macromoléculaires) et l'incorporation des ingrédients.

Le produit résultant est ensuite mis en feuille avec un mélangeur à cylindres, puis vulcanisé suivant deux techniques de moulage pour produire les éprouvettes nécessaires à cette étude :

- Le moulage par compression permet l'obtention de plaques rectangulaires de 2mm d'épaisseur. Une ébauche est placée dans un moule, dont les parois sont chauffées à la température de vulcanisation du matériau (170°C). Enfin, le moule est mis sous pression durant la vulcanisation (17 minutes). Ces plaques sont utilisées pour y découper des éprouvettes H2 et de double cisaillement (cf. paragraphe 1.4.3).
- Le moulage par injection est appliqué à la production des éprouvettes de type diabolo, de structure axisymétrique (fig. 1.5). Le matériau est injecté dans un moule à huit empreintes, puis vulcanisé sous pression à la même température que le moulage des plaques (4 minutes)

1.2.3 Comportement mécanique des élastomères

Dans cette partie, nous allons voir en quoi le comportement mécanique des élastomères est complexe, et développer leurs différentes spécificités.

1.2.3.1 Hyperélasticité

Les élastomères, dans leur état caoutchoutique, peuvent supporter de grandes déformations, et ce, de manière quasi-réversible. Treloar (1944) caractérise le comportement statique d'un caoutchouc naturel chargé pour différentes sollicitations : traction uniaxiale (UT), traction equibiaxiale (ET) et cisaillement pur (PS) (fig. 1.6).

Il met en évidence une déformation du matériau pouvant atteindre 800% en traction simple, ce qui dépasse nettement le cadre des petites déformations. Outre le comportement hyperélastique exhibé par les élastomères, ils présentent un comportement qui dépend fortement des conditions de chargement qui

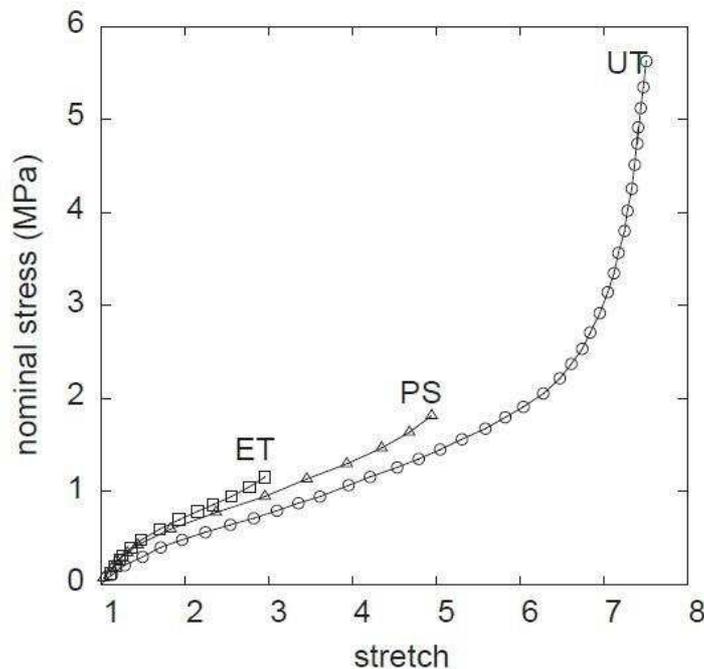


FIGURE 1.6 – Comportement statique d'un caoutchouc naturel pour différents chargements (Diani et Gilormini, 2005), à partir des données expérimentales de Treloar (1944)

leur sont imposées. La partie suivante expose les différents phénomènes liés à la réponse cyclique, puis dynamique des élastomères.

1.2.3.2 Effet Mullins

Lorsqu'un élastomère est sollicité cycliquement, un adoucissement est observé dans les premiers cycles, communément appelé effet Mullins. Ce phénomène a été mis en évidence par Mullins (1948) pour des caoutchoucs naturels chargés au noir de carbone, puis pure gomme (Harwood et al., 1966) ainsi que pour d'autres élastomères (SBR (Harwood et al., 1965), NBR (Kakavas, 1996), EPDM (Flamm et al., 2008)). Plusieurs interprétations se sont succédées pour expliquer ce phénomène : désagrégation de la structure secondaire de charge (Mullins et Tobin, 1965), destruction et reconstruction des liaisons entre les charges et la matrice (Bueche, 1960), glissement des chaînes macromoléculaires au niveau des surfaces de charge (Houwink, 1956). Une schématisation de ces interprétations est proposé par Diani et al. (2009) (fig. 1.7). Besdo et Ihlemann (2003) développent un modèle cohérent de l'effet Mullins par la prise en compte de liaisons faibles (Van der Waals) et de liaisons fortes (réticulation) entre chaînes macromoléculaires dans le comportement du matériau, mettant ainsi en évidence le rôle des interactions entre chaînes macromoléculaires dans l'effet Mullins. Dorfmann et Ogden (2004) montrent que l'effet Mullins est d'autant plus marqué que le taux de noir de carbone dans le caoutchouc est important.

L'effet Mullins est un phénomène qui a été étudié pendant plusieurs décennies, mais son interprétation physique reste délicate. Il peut être décrit par différents réarrangements structurels au sein du matériau, liés à la configuration des chaînes macromoléculaires et des structures de charge.

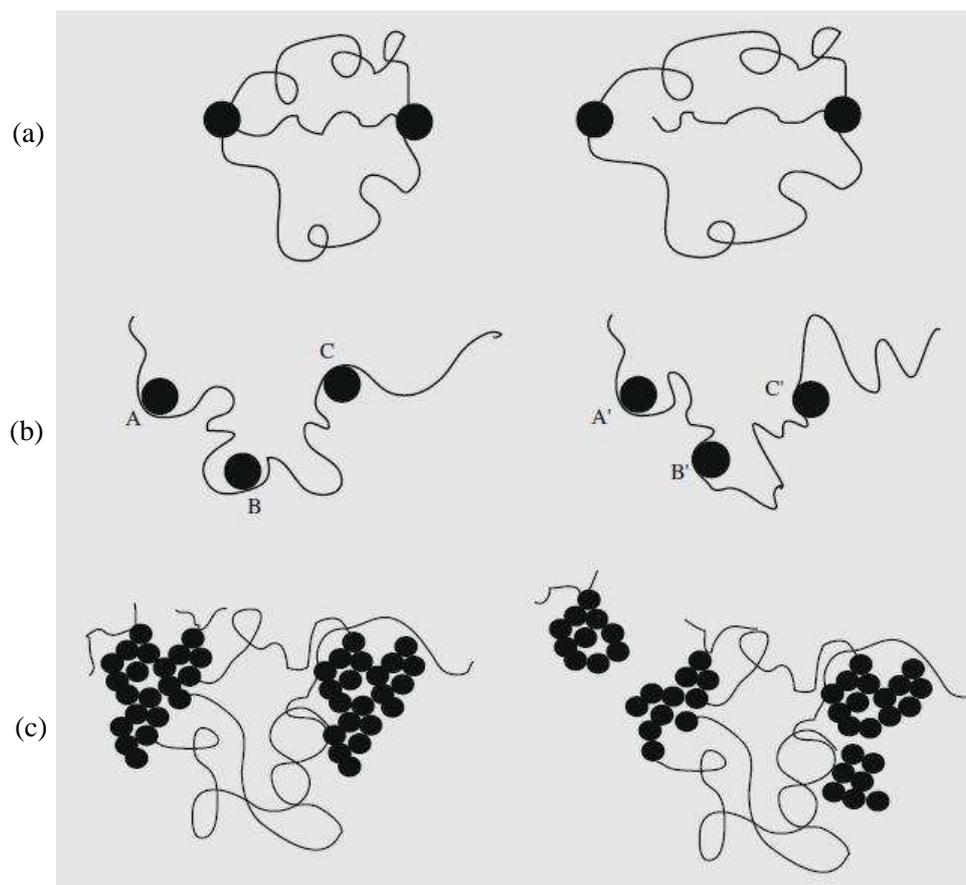


FIGURE 1.7 – Schématisation des principales interprétations physiques de l'effet Mullins (Diani et al., 2009) : (a) Rupture des chaînes courtes (Bueche, 1960), (b) Glissement des chaînes macromoléculaires au niveau de la surface des charges (Houwink, 1956), (c) Rupture de la structure secondaire des charges (Mullins et Tobin, 1965)

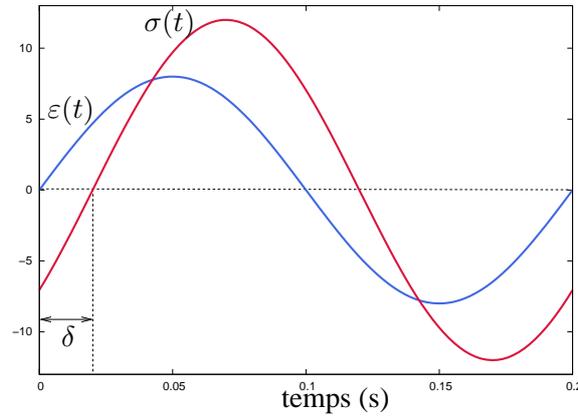


FIGURE 1.8 – Représentation du retard de phase entre la contrainte et la déformation d'un matériau viscoélastique

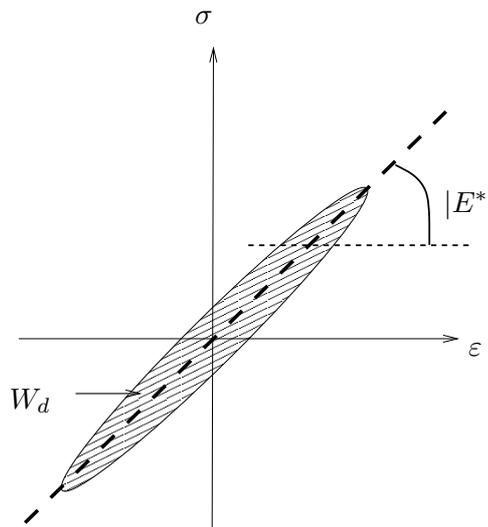


FIGURE 1.9 – Représentation schématique d'une boucle d'hystérésis

1.2.3.3 Viscoélasticité

Sous chargement cyclique, le comportement viscoélastique se manifeste par le déphasage δ (communément appelé angle de perte) entre le pilotage et sa réponse (fig. 1.8).

Lorsque nous étudions la réponse mécanique d'un matériau viscoélastique à un cycle de chargement, dans le plan contrainte-déformation, un phénomène d'hystérésis apparaît (fig. 1.9), traduisant une dissipation d'énergie entre le chargement et le déchargement.

W_d et $|E^*|$ correspondent respectivement à l'énergie dissipée par le matériau au cours du cycle et à la norme de son module complexe. Ce dernier est alors calculé suivant les eq. 1.1a et 1.1b :

$$E^*(t) = E'(t) + i.E''(t) \quad (1.1a)$$

$$|E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (1.1b)$$

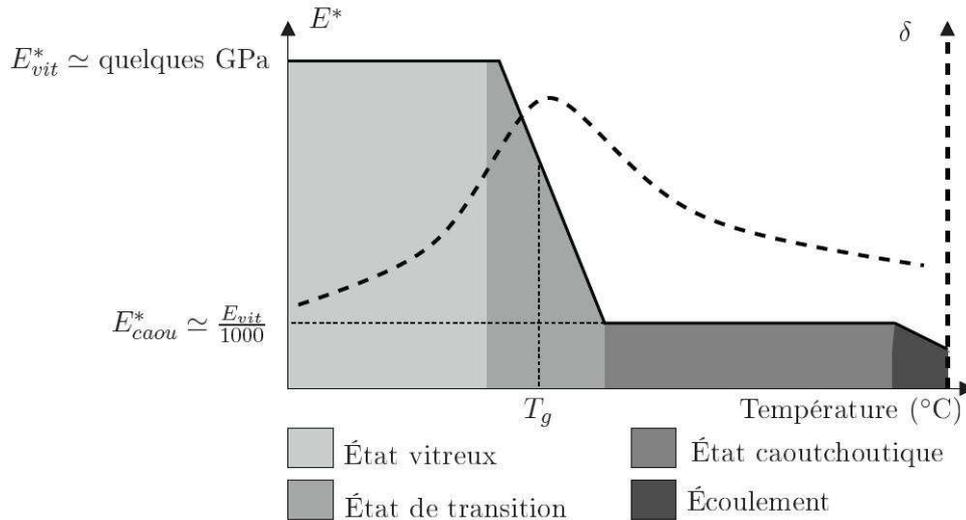


FIGURE 1.10 – Evolution du comportement du matériau en fonction de la température (Martinez, 2005)

Où $E'(t)$ et $E''(t)$ représentent respectivement les composantes élastique (module de stockage) et visqueuse (module de perte) du module. Ils peuvent être calculés suivant les eq. 1.2 :

$$E'(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos(\delta) \quad (1.2a)$$

$$E''(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin(\delta) \quad (1.2b)$$

σ_0 et ε_0 représentent respectivement les amplitudes de contrainte et de déformation. Il vient donc :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1.3)$$

Les caractéristiques dynamiques des élastomères peuvent être utilisées pour mettre en évidence l'influence de la température dans le comportement mécanique des élastomères (fig. 1.10). En effet, à la température de transition vitreuse T_g , les caoutchoucs passent d'un état vitreux à un état caoutchoutique.

Le choix de la caractéristique dynamique, utilisée pour définir la T_g , est controversée dans la littérature (E' (Le Clerc, 2006), E'' Rieger (2001), Ferrillo et Achorn (1996), $\tan \delta$ (Peleg, 1995), (Rotter et Ishida, 1992), (Anseth et al., 1996), (Ferrillo et Achorn, 1996)). Notre définition de T_g correspond au point d'inflexion de la chute du module de stockage E' .

En plus de dépendre de la température du milieu, les caractéristiques dynamiques des élastomères varient suivant l'amplitude et la fréquence du chargement dynamique.

1.2.3.4 Effet Payne/Effet Gent-Fletcher

L'effet Payne se manifeste par une diminution de la raideur dynamique à partir du domaine d'élasticité non linéaire du matériau. Cette réaction est bien appréhendée dans la littérature : Payne et Whittaker (1971b) constatent ce phénomène pour une sollicitation en double cisaillement. Ils l'expliquent, entre autre, par la désagrégation de la structure de noir de carbone. En effet, ils observent l'influence du

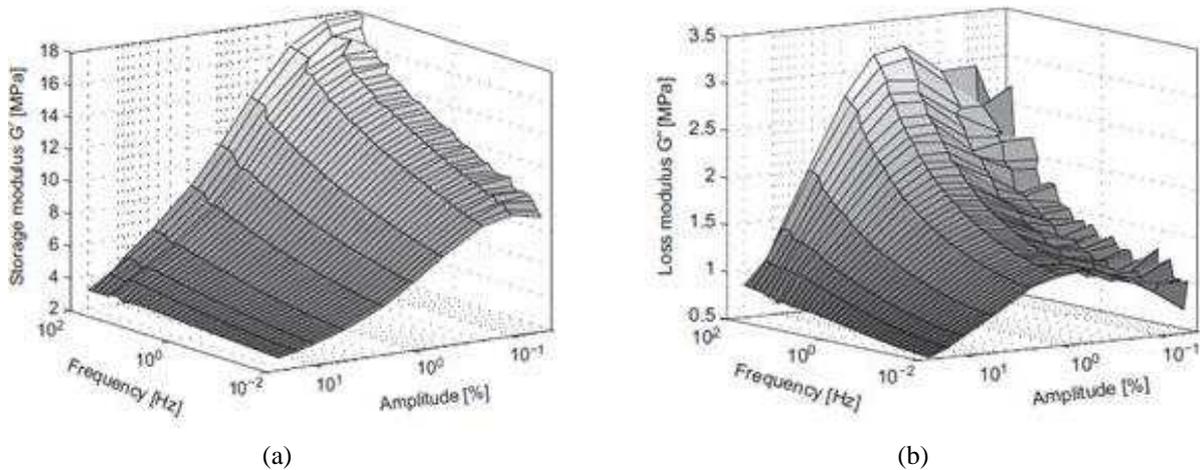


FIGURE 1.11 – Influence de la fréquence et de l'amplitude dynamique sur le comportement dynamique d'un élastomère (Hofer et Lion, 2009)

temps de mélangeage (favorisant la dispersion du noir de carbone) sur l'effet Payne. Ils remarquent que celui-ci est plus marqué pour des temps de mélangeage courts. Fletcher et Gent (1954), quant à eux, constatent que ce phénomène est plus important pour des volumes plus conséquents de noirs de carbone. Ramier et al. (2007) étudient l'influence du traitement de surface de la charge pour un matériau SBR renforcé à la silice. Ils montrent que l'effet Payne est lié à l'interaction entre la charge et la matrice. Cassagnau (2003) constate que le désenchevêtrement des macromolécules entre elles peut avoir un lien avec l'effet Payne. Hofer et Lion (2009) étudient l'influence de l'amplitude dynamique, ainsi que de la fréquence sur le comportement dynamique d'un caoutchouc. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure 1.11.

Une rigidification, ainsi qu'une élévation non négligeable du module de perte, semblent s'y produire avec l'augmentation de la fréquence, correspondant à l'effet Gent-Fletcher. Il a souvent été constaté dans la littérature (Martinez et al., 2011), (Khedimi, 2010), (Nakajima et al., 1973), (Nakajima et al., 1974), (Nakajima et Collins, 1975), (Ferry et al., 1952), (Isono et Ferry, 1984), (Olsson, 2005) mais il ne semble pas encore avoir eu d'explications physiques liées à ce phénomène.

1.2.3.5 Cristallisation sous tension

La cristallisation consiste en la création de renforcements de certains élastomères sous tension (Fielding, 1944). La plupart des études, présentes dans la littérature, associent exclusivement ce phénomène au caoutchouc naturel. Cependant, Krigbaum et Roe (1964) et Zhang et al. (2011) mettent en évidence la cristallisation sous tension du polychloroprène. Différents moyens expérimentaux ont été mis en place pour caractériser ce phénomène. La méthode de diffraction par Rayons X est la plus répandue pour qualifier la cristallisation (Alexander et al., 1955), (Murakami et al., 2002).

Toki et Hsiao (2003) déterminent le taux de cristallinité pour différents élastomères à l'aide d'un tel dispositif. Ils proposent un schéma descriptif de la cristallisation, dans lequel ils identifient trois phases : une phase amorphe orientée, une phase amorphe non orientée et une phase cristalline (fig. 1.12). Dans une autre étude, Toki et al. (2000) étudient l'évolution du taux de cristallinité d'un caoutchouc naturel au cours d'un cycle de chargement. Ils mettent en évidence que l'énergie dissipée mécaniquement du matériau est liée avec la cristallisation (fig. 1.13)

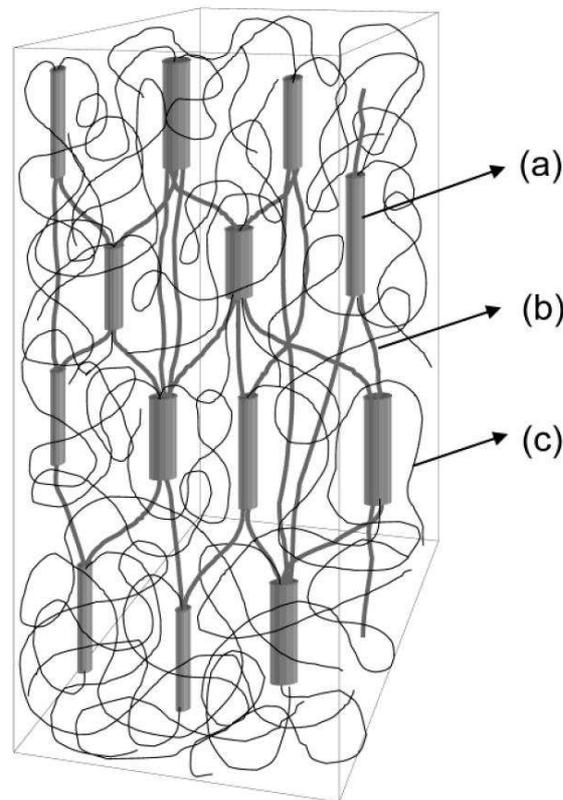


FIGURE 1.12 – Schema représentant les structures créées au sein du matériau lors de la cristallisation (Toki et Hsiao, 2003) : (a) Fibrilles cristallines, (b) chaînes amorphes orientées, (c) chaînes amorphes non orientées

Chenal et al. (2007) utilisent un dispositif expérimental permettant de déterminer la variation relative de volume au cours d'un chargement uniaxial. Ils mettent en évidence plusieurs phénomènes qui induisent un changement de volumes. La cavitation et la décohésion sont à l'origine de gains de volumes, alors que la cristallisation est à l'origine d'une perte de volume (fig. 1.14).

Le Cam (2010) mesure la variation de volume d'éprouvettes en NR et en SBR provoquée par un chargement en traction cyclique. Il montre, pour le SBR, que la variation de volume est similaire entre le chargement et le déchargement. Il en déduit que le caractère hystérétique de la variation de volume du caoutchouc naturel est lié à la cristallisation du matériau. Cela est cohérent avec le constat effectué par Toki et al. (2000) pour le lien entre la réponse mécanique et le taux de cristallinité.

Harwood et al. (1967) comparent la réponse cyclique et monotone d'un caoutchouc naturel et d'un SBR (fig. 1.15). Ils montrent un adoucissement du caoutchouc naturel lors du chargement cyclique, qui est inexistant pour le SBR. Ils imputent cette différence entre le comportement statique et cyclique à la cristallisation sous tension (Vandenbroucke, 2010), (Le Cam, 2005). Vandenbroucke (2010) explique cette différence par une rigidification du comportement du matériau en traction statique par cristallisation. Cette réaction est en revanche annihilée au cours du chargement cyclique, du fait du retour à 0N lors des phases de déchargements, provoquant ainsi la disparition des renforcements liés à la cristallisation.

Fukahori (2010) propose un modèle de volume élémentaire représentatif (V.E.R.) d'un caoutchouc naturel renforcé au noir de carbone et vulcanisé (fig. 1.16). Dans ce modèle, il suppose que le caoutchouc

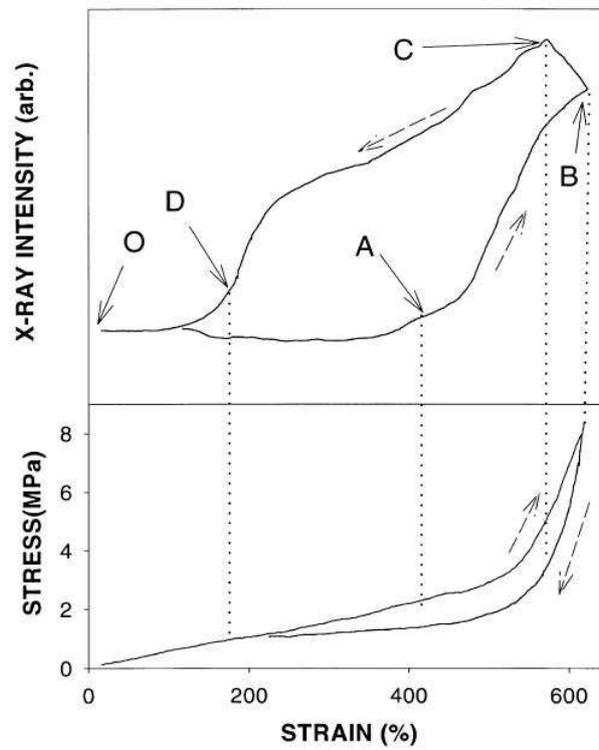


FIGURE 1.13 – Lien entre la boucle d’hystérésis et les résultats en diffraction (Toki et al., 2000)

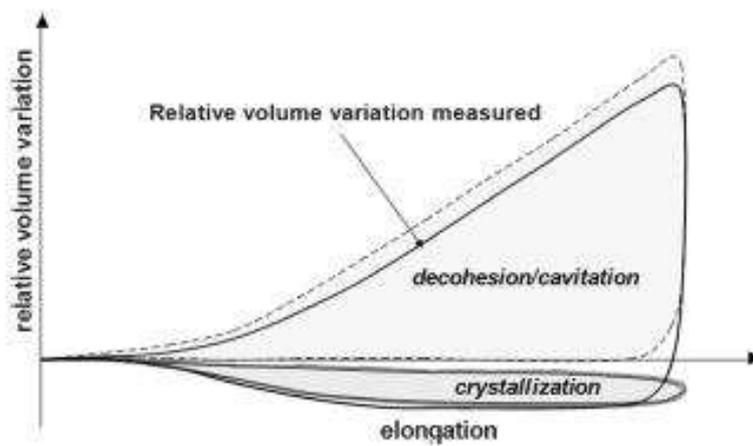


FIGURE 1.14 – Différents phénomènes liés au changement de volume au cours d’un cycle de chargement (Chenal et al., 2007)

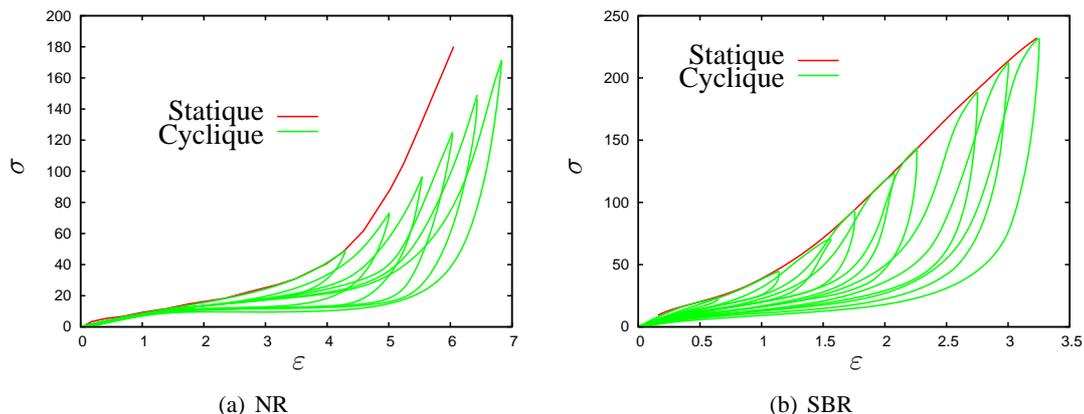


FIGURE 1.15 – Confrontation de la littérature entre le comportement cyclique et statique d'un caoutchouc naturel (a) et d'un SBR (b) (Harwood et al., 1967)

naturel est composé de trois phases : une phase vulcanisée (en gris dans la fig. 1.16), une phase non vulcanisée (les chaînes présentes dans la fig. 1.16) et les particules de carbones (les sphères de la fig. 1.16). Il postule ainsi que la cristallisation du caoutchouc naturel se situe au niveau de la phase non vulcanisée du matériau.

1.3 Matériau de l'étude

1.3.1 Contexte industriel

Le matériau de cette étude est un polychloroprène, développé par la société Hutchinson, pour la fabrication de "silent blocks rotatifs". Cette pièce est un élément de moteur thermique, placée entre l'axe de l'alternateur et la courroie de transmission. La poulie découpleuse a ainsi pour rôle de protéger l'alternateur des acyclismes créés par le fonctionnement des moteurs thermiques et transmis par la courroie de transmission. Les conditions de fonctionnement d'une poulie découpleuse peuvent se résumer en trois grandes phases de fonctionnement :

- la phase de démarrage-arrêt où le corps découpleur subit une forte déformation angulaire (40°) à basse fréquence ($5Hz$).
- la phase de ralenti où l'angle de déformation est plus faible, et la fréquence élevée (20 à $30Hz$).
- la phase principale qui comporte des variations de vitesses en continu (accélération et décélération du moteur). La fréquence peut être plus ou moins importantes selon le régime moteur, mais la déformation reste faible.

Il est à noter que la température d'utilisation de la poulie dépend de celle régnant autour du moteur.

1.3.2 Composition

Le polychloroprène est un élastomère, dont la structure des chaînes est majoritairement de configuration trans - 1,4 (85 %) et cis - 1,4 (10 %). La figure 1.17 et 1.18 représentent ces deux structures.

Le matériau est vulcanisé au soufre et à l'oxyde de zinc. Il est chargé au noir de carbone N990.

Afin de formuler un modèle le mieux adapté pour décrire la réponse mécanique du polychloroprène, il est important d'avoir une connaissance accrue de son comportement mécanique. Cette information est

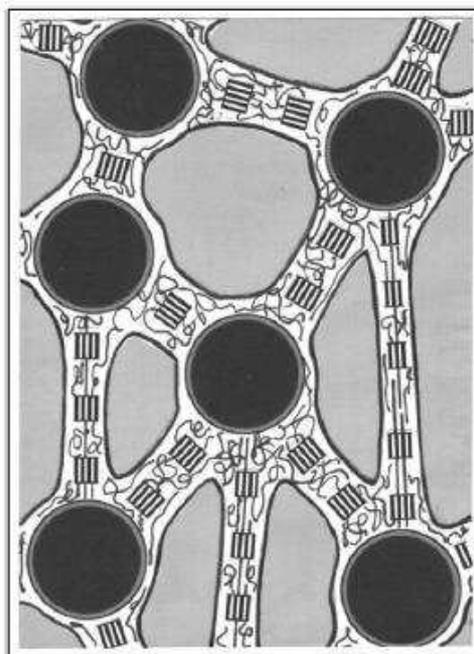


FIGURE 1.16 – Modèle de volume élémentaire représentatif d'un caoutchouc naturel de Fukahori (2010)

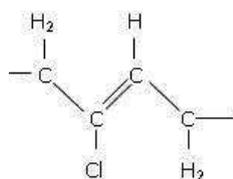


FIGURE 1.17 – Structure trans - 1,4 d'une unité répétitive du polychloroprène

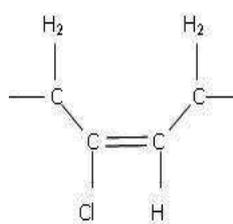


FIGURE 1.18 – Structure cis - 1,4 d'une unité répétitive du polychloroprène

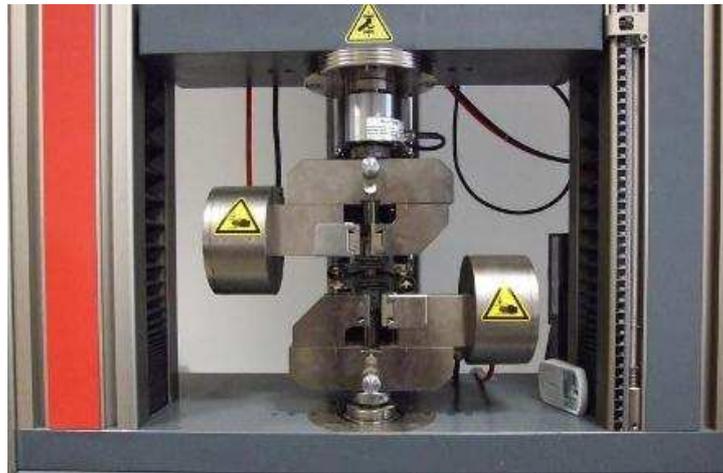


FIGURE 1.19 – machine de traction Zwick

fournie par une campagne expérimentale de caractérisation du matériau. .

1.4 Dispositifs expérimentaux

L'objectif de cette partie est de présenter le matériel mis à notre disposition pour mener à bien la caractérisation mécanique de notre matériau.

1.4.1 Machine de traction Zwick

Les machines de traction sont couramment utilisées dans l'industrie du caoutchouc pour contrôler les caractéristiques statiques en traction des matériaux telles que la contrainte et déformation à la rupture. La machine de traction Zwick (fig. 1.19) est équipée de mors à serrage pneumatique, et d'extensomètres grande course capables de supporter une rupture du matériau. La vitesse maximale autorisée par la machine est de $2m/min$ (vitesse de déplacement de la traverse), ce qui limite ses applications d'un point de vue dynamique. La cellule de force de la machine est de $\pm 10kN$.

1.4.2 Viscoanalyseur Metravib

Le viscoanalyseur (fig. 1.20) est une machine qui permet de caractériser comportement dynamique des matériaux par :

- un balayage en fréquence (de 10^{-3} Hz à 10^3 Hz, suivant l'amplitude de déplacement) (Effet Gent-Fletcher)
- un balayage en température (de $-150^{\circ}C$ à $450^{\circ}C$) (Détermination de la T_g)
- un balayage en amplitude de déplacement (Effet Payne)

1.4.3 Eprouvettes utilisées

Selon les essais réalisés au cours de cette partie, différentes géométries d'éprouvettes ont été utilisées. Celles ci sont toutes obtenues à partir d'une plaque de 2 mm moulée en compression (cf. paragraphe 1.2.2), dans laquelle les éprouvettes sont découpées avec un emporte-pièce.



FIGURE 1.20 – DMA Metravib 4400



FIGURE 1.21 – Photo d'une éprouvette H2 (Norme ISO 37)

1.4.4 Eprouvette H2

L'éprouvette H2 (fig. 1.21) est choisie pour caractériser le matériau en traction. Concernant les essais réalisés sur le viscoanalyseur, quelques modifications ont du être faites afin de respecter l'encombrement, ainsi que les limites données par la machine. En effet, les talons de l'éprouvette ont été découpés afin que la partie utile de l'éprouvette reste entre les mors de traction (fig. 1.22).

1.4.5 Eprouvette de double cisaillement

L'éprouvette de double cisaillement est constituée de trois armatures métalliques sur lesquels sont collées deux pièces cylindriques en caoutchouc (fig 1.23). Cette éprouvette sera utilisée pour quantifier le comportement visqueux de notre matériau en double cisaillement.

1.5 Campagne expérimentale de caractérisation

1.5.1 Traction quasi-statique

Afin d'avoir une première approche du comportement hyperélastique du polychloroprène, des essais en traction quasi-statique sont menés avec la machine de traction Zwick, à vitesses de déformation

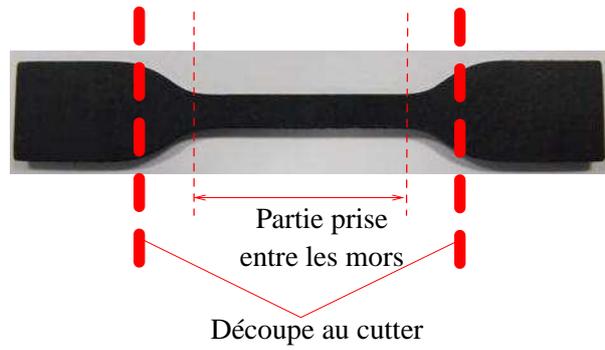


FIGURE 1.22 – Découpe de l'éprouvette H2 pour caractérisation sur Metravib



FIGURE 1.23 – Eprouvette de double cisaillement



FIGURE 1.24 – Montage de l'éprouvette H2 dans la machine de traction avec extensomètres

Module à 10% MPa	Module à 50% MPa	Module à 100 % MPa	Contrainte à Rupture MPa	Déformation Rupture %
0,32	0,98	1,61	18,9	670%

TABLE 1.1 – Caractéristiques statiques du CR

constantes ($0.0042s^{-1}$, $0.083s^{-1}$ et $0.42s^{-1}$). La déformation du matériau est mesurée à l'aide d'extensomètres grande course, en contact de l'éprouvette H2 au niveau de sa partie utile, afin de suivre les déformations réelles subies par le matériau (fig. 1.24).

Les essais réalisés à $0.42s^{-1}$ (fig. 1.25) ont pour objectifs de déterminer les caractéristiques technologiques du polychloroprène, résumées dans le tableau 1.1.

D'autre part, la réponse quasi-statique du matériau semble dépendre de la vitesse de sollicitation (fig. 1.26). Ce résultat suggère donc que le polychloroprène présente un comportement viscoélastique en grandes déformations.

Des essais de caractérisation cyclique seront donc réalisés dans la partie suivante afin de qualifier l'influence de la vitesse de chargement sur le comportement cyclique du polychloroprène.

1.5.2 Traction cyclique

Deux méthodes ont été développées pour caractériser le comportement en traction cyclique du polychloroprène :

- les essais de traction cyclique simple sont réalisés pour différentes vitesses et niveaux de chargement. Les conditions retenues sont précisées dans le tableau 1.28. Ces essais, en plus de qualifier le comportement viscoélastique du polychloroprène (influence de la vitesse de sollicitation), déterminent le nombre de cycles à partir duquel l'effet Mullins est supprimé pour chaque condition parcourue.
- les essais de traction cyclique à différents niveaux de chargement ont pour objectif de mettre en

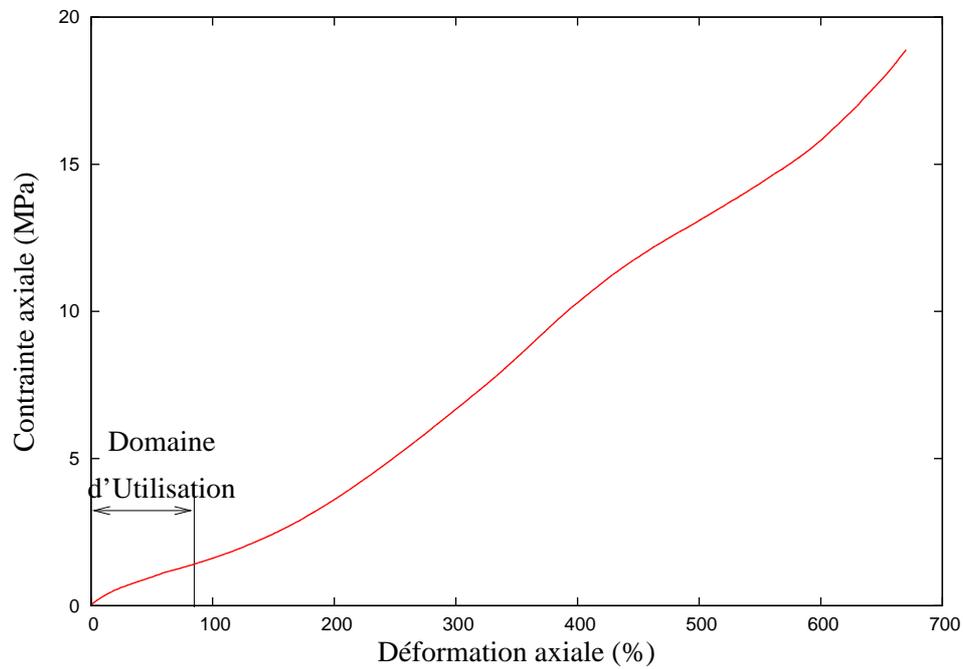


FIGURE 1.25 – Essai de traction à la rupture suivant la norme ISO 37

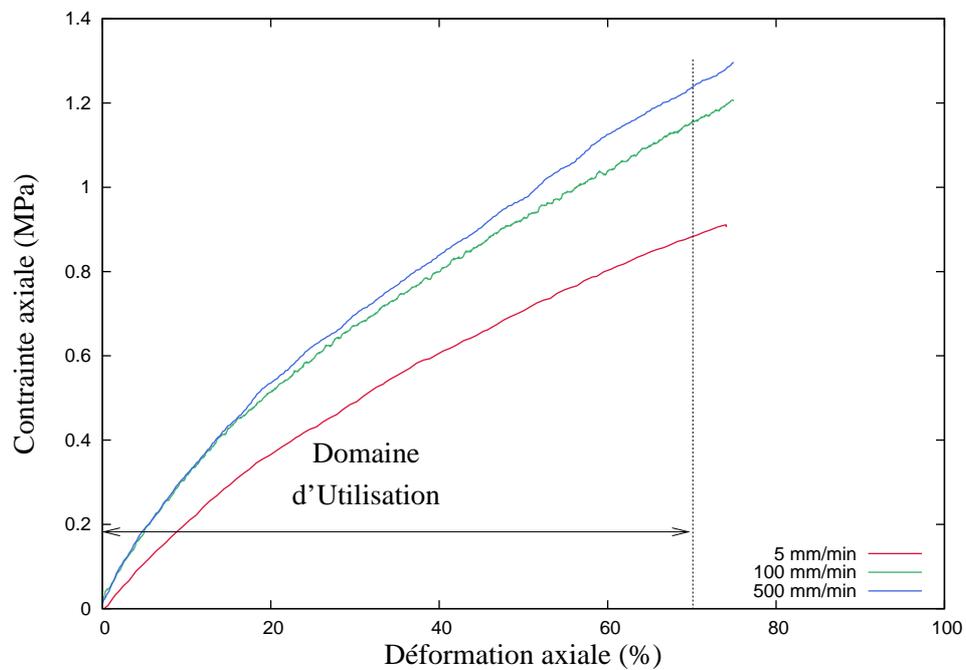


FIGURE 1.26 – Influence de la vitesse de sollicitation dans le comportement statique du CR (Zwick)

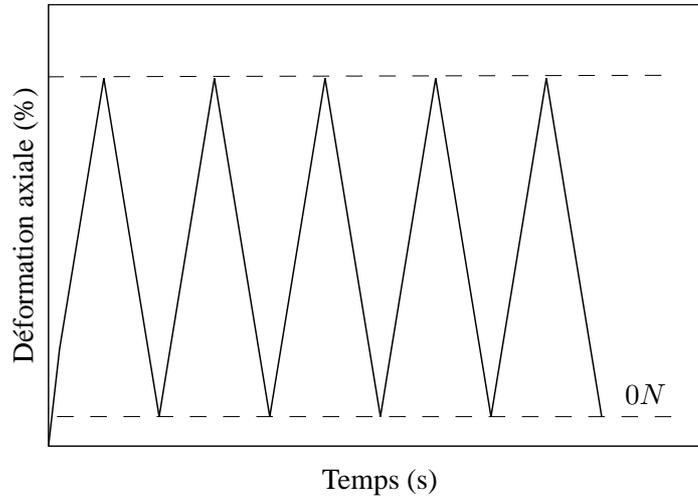


FIGURE 1.27 – Définition d'un essai de traction cyclique simple

évidence l'influence de l'historique de chargement dans le cycle stabilisé¹. Ces essais permettent également de vérifier l'existence ou non d'une source non visqueuse de dissipation cyclique du polychloroprène.

1.5.2.1 Traction cyclique simple

Le protocole d'essai en traction cyclique simple est défini dans la figure 1.27

REMARQUE 1.1

Nous avons choisi de définir $0N$ comme niveau minimal de chargement cyclique, pour l'ensemble des essais réalisés dans cette partie, afin d'éviter tout problème lié au flambement de l'éprouvette.

Au cours de cette campagne d'essais, les paramètres exploités seront essentiellement l'énergie dissipée W_d et la raideur dynamique $|E^*|$ calculés lors du cycle stabilisé (Eq. 1.4) :

$$W_d = \int_{\text{cycle stabilisé}} \bar{\Pi} : d\bar{F} \quad (1.4a)$$

$$|E^*| = \frac{\Pi_{33}(E_{33_{max}}) - \Pi_{33}(E_{33_{min}})}{E_{33_{max}} - E_{33_{min}}} \quad (1.4b)$$

Dans l'eq. 1.4, $\bar{\Pi}$, \bar{E} et \bar{F} correspondent respectivement au premier tenseur des contraintes de Piola-Kirshoff, au tenseur des déformation de Green-Lagrange et au gradient de transformation. Ces grandeur seront définis dans le chapitre 2.

La réponse de notre matériau, soumis à un chargement cyclique en traction simple, se traduit par une boucle d'hysteresis (fig. 1.28). De plus, la présence de l'effet Mullins est confirmée et se manifeste par l'adoucissement du comportement lors des premiers cycles de chargement (cf. paragraphe 1.2.3.2). Pour

1. justifiant ainsi l'utilisation d'un cycle stabilisé pour calculer les critères de fatigue du matériau de notre étude (cf. paragraphe 3.5.2)

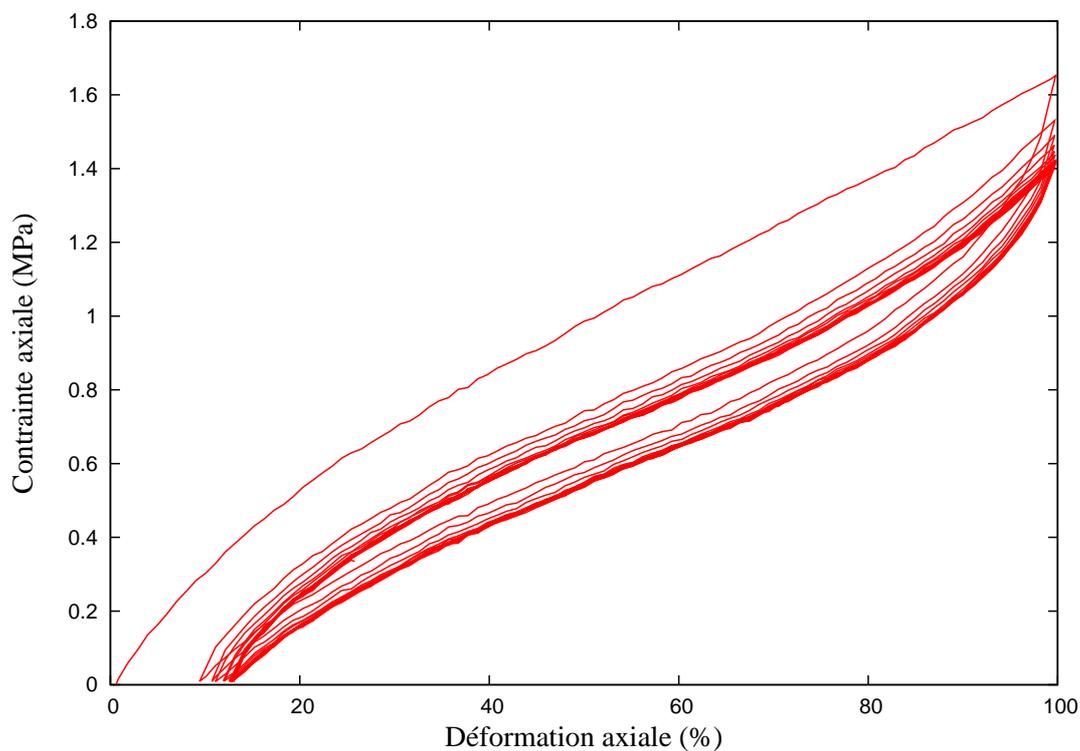


FIGURE 1.28 – Réponse du matériau à une sollicitation de traction cyclique simple (Zwick)

une vitesse de $0.042s^{-1}$ et 100% de déformation maximale, la réponse du matériau se stabilise à partir du 7^{ème} cycle (fig. 1.29).

Le tableau 1.2 présente le nombre de cycles nécessaire à la stabilisation du comportement du matériau, pour l'ensemble des conditions parcourues dans cette partie. Nous remarquons que celui-ci semble dépendre du niveau de déformation maximal, et non de la vitesse de chargement. D'autre part, il suffit de réaliser au moins 15 cycles de chargement pour aboutir à un comportement stabilisé du polychloroprène. Cette condition sera utilisée dans la définition des essais de traction à différents niveaux de chargement (cf. paragraphe 1.5.2.2).

Dans la figure 1.30, le comportement stabilisé (traits pleins) du polychloroprène suivant différents niveaux de chargement ont été superposés, pour une vitesse de $0.042s^{-1}$. Ce résultat semble indiquer qu'en augmentant le niveau de chargement, il apparaît une diminution du module dynamique et une

Vitesse	Déformation maximale	Nombre de cycles
$v \in [0.017s^{-1} - 0.067s^{-1}]$	25%	15
	50%	10
	75%	9
	100%	7

TABLE 1.2 – Tableau récapitulatif du nombre de cycles nécessaire à la stabilisation du matériau pour un chargement cyclique simple

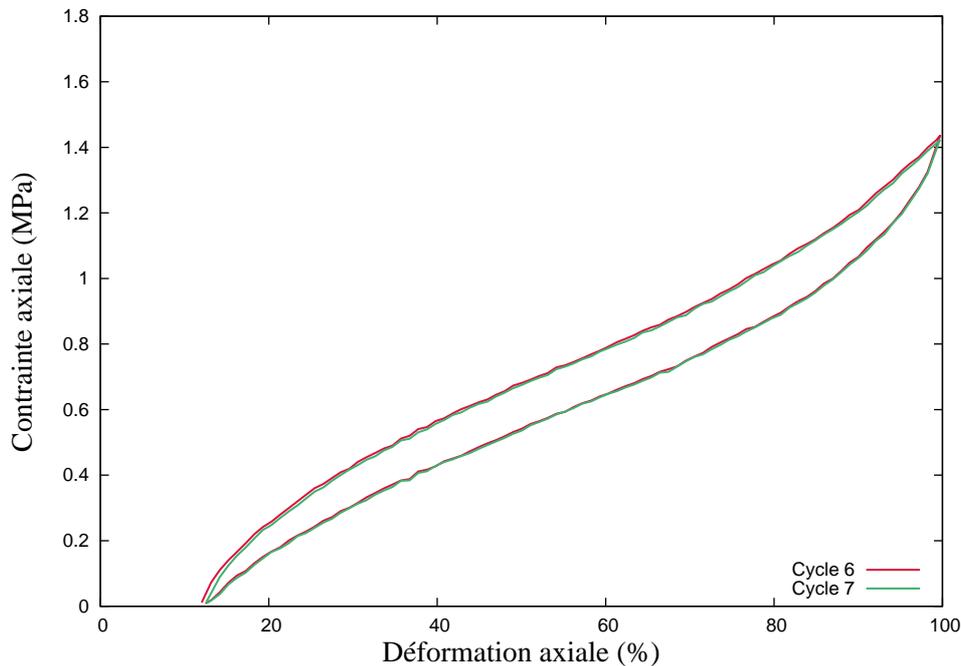


FIGURE 1.29 – Mise en évidence d’une stabilisation cyclique au 7^{ème} cycle (Zwick) (100% de déformation axiale maximale, vitesse : $0.042s^{-1}$)

augmentation de l’énergie dissipée de la réponse stabilisée.

Le calcul de l’énergie dissipée et du module dynamique, pour chaque cycle stabilisé, confirme l’observation faite en premier abord (fig. 1.31). Ce résultat semble être la conséquence de l’effet Payne (cf. paragraphe 1.2.3.4), mettant ainsi en évidence la viscoélasticité non linéaire du matériau.

Afin de quantifier l’influence de la vitesse sur le comportement stabilisé du CR, les cycles stabilisés, correspondant à différentes vitesses de déformations, sont superposés dans la fig. 1.32.

Il semble que la raideur du matériau, ainsi l’aire contenue dans la boucle d’hystérésis augmente avec la vitesse de sollicitation. En étudiant les résultats présentés en figure 1.33, les observations faites en première approche sont confirmées et une rigidification du matériau, accompagnée d’une augmentation de l’énergie dissipée, apparaît en accentuant la vitesse de sollicitation.

L’ensemble des résultats exploités dans cette section a montré que le polychloroprène avait un comportement cyclique dissipatif, avec une réponse hystérétique. De plus, celui-ci s’adoucit dans les premiers cycles, de part l’effet Mullins. L’étude du comportement du matériau peut s’affranchir de ce phénomène en se focalisant sur sa réponse stabilisée, qui dépend elle même de la vitesse et de l’amplitude de sollicitation. Ce résultat signifie la présence d’une composante visqueuse (influence de la vitesse) dans le caractère dissipatif du matériau. Pour le moment, rien ne prouve que la source de cette dernière soit exclusivement de nature visqueuse, c’est pourquoi des essais complémentaires sont menés dans la section suivante.

1.5.2.2 Traction cyclique à différents niveaux de déformation

Les essais de traction cyclique à différents niveaux de déformation ont été menés selon deux méthodes : une première dans laquelle chaque niveau de déformation comporte 20 cycles (fig. 1.34), et l’autre dans laquelle viennent s’ajouter aux cycles une période d’une heure de relaxation de contrainte (fig. 1.35).

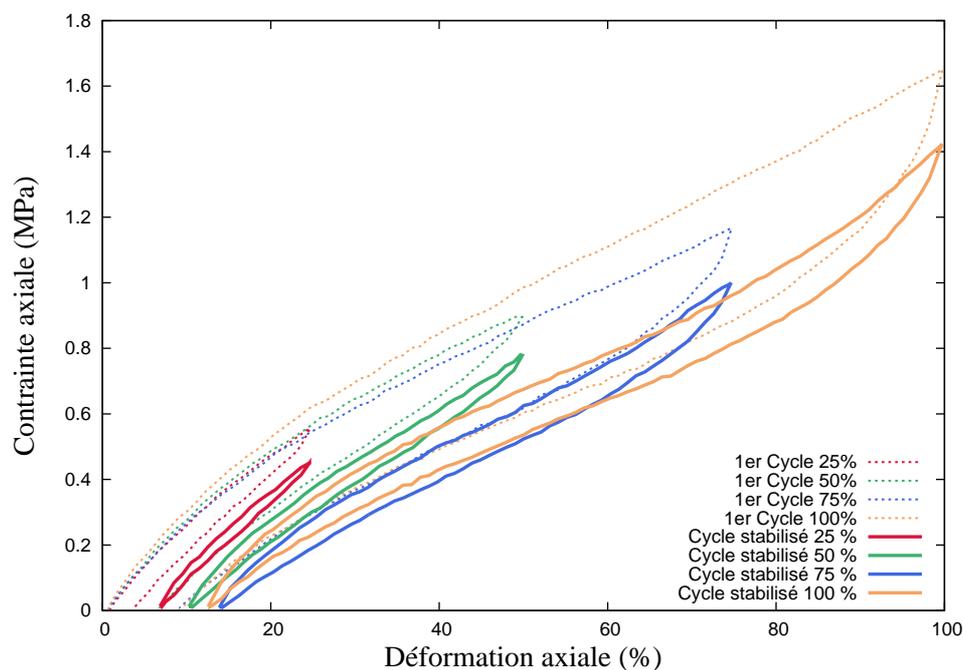


FIGURE 1.30 – Résultat de traction cyclique pour le polychloroprène à $0.042s^{-1}$ (Zwick)

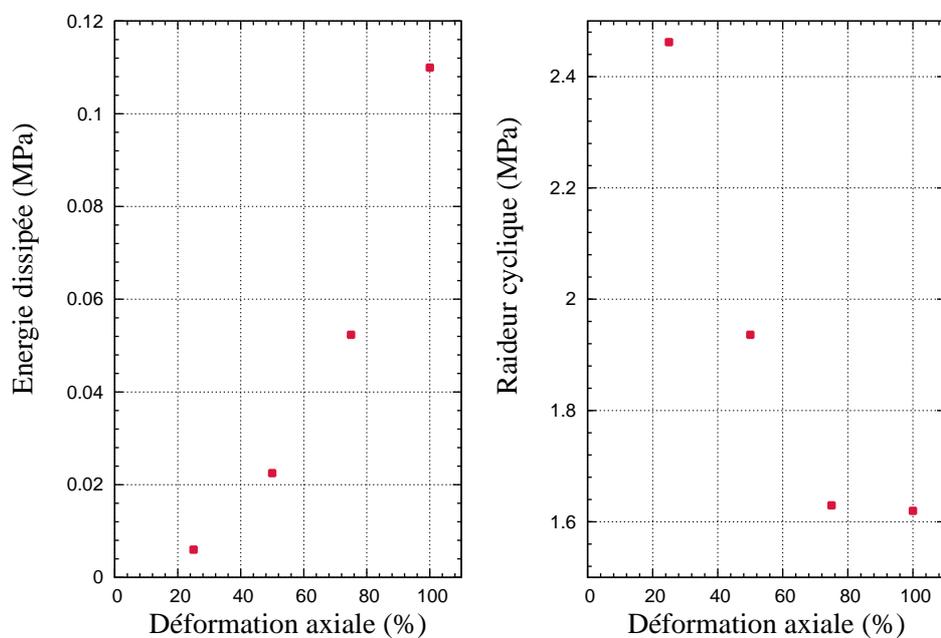


FIGURE 1.31 – Influence du niveau maximal de déformation sur le comportement cyclique stabilisé du polychloroprène à $0.042s^{-1}$ (Zwick)

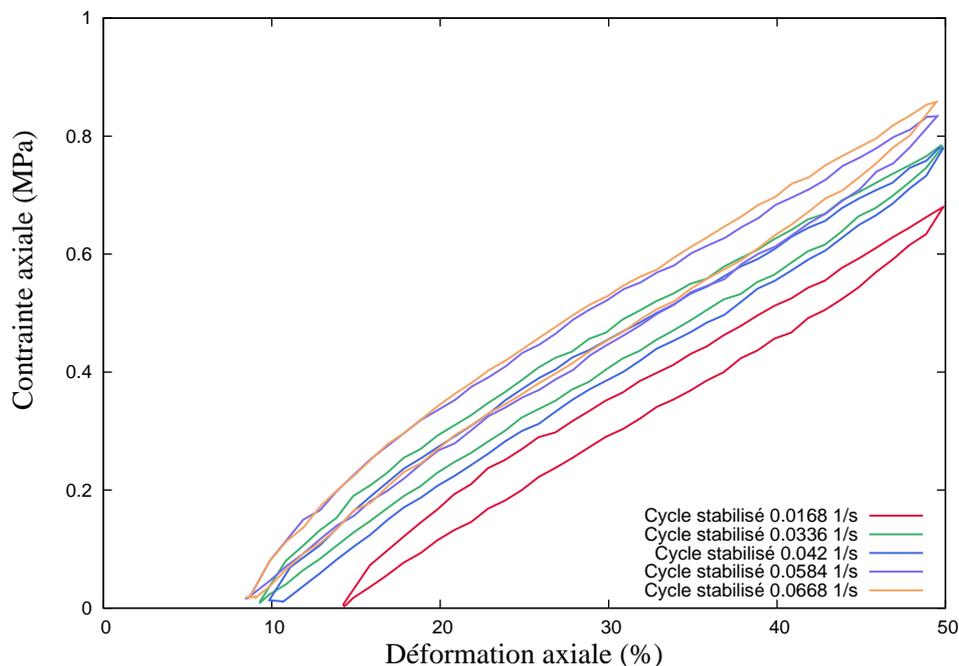


FIGURE 1.32 – Influence de la vitesse de sollicitation sur la réponse cyclique stabilisée du polychloroprène, avec une déformation maximale de 50 % (Zwick)

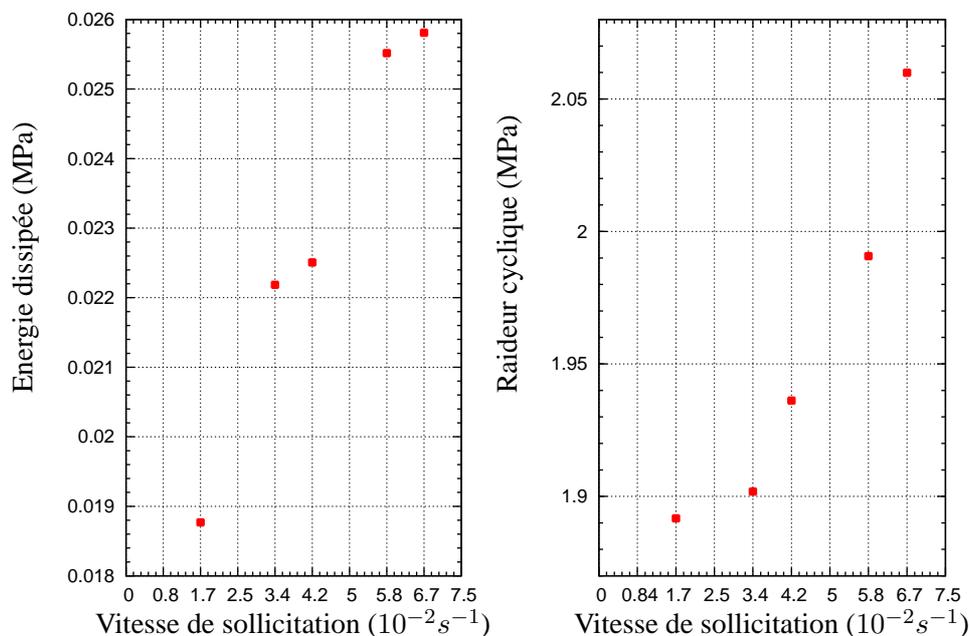


FIGURE 1.33 – Evolution des caractéristiques cyclique stabilisées du polychloroprène en fonction de la vitesse de chargement (50% de déformation axiale maximale) (Zwick)

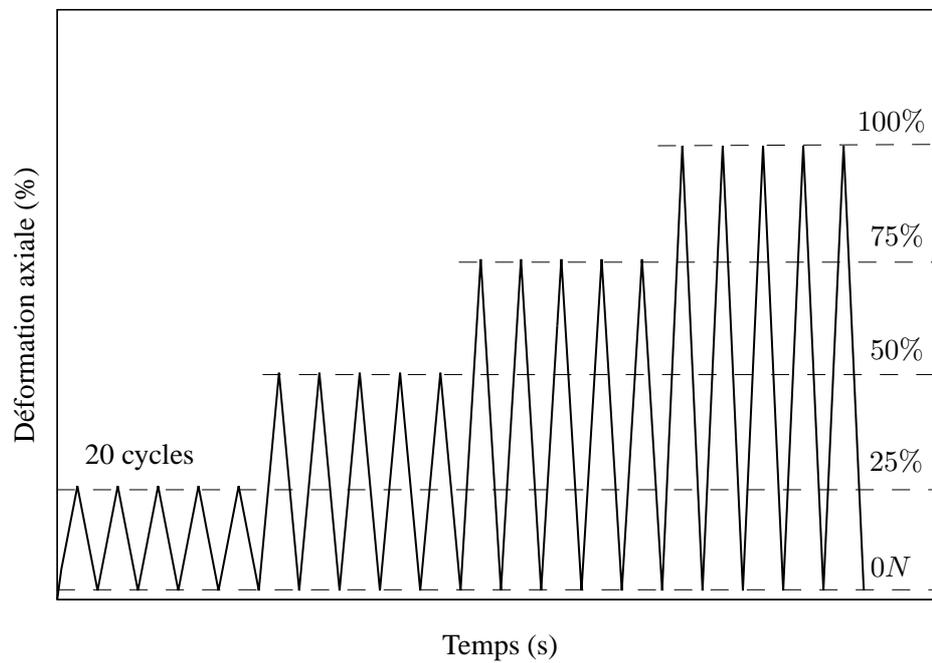


FIGURE 1.34 – Définition d'un essai de traction à cyclage multiple

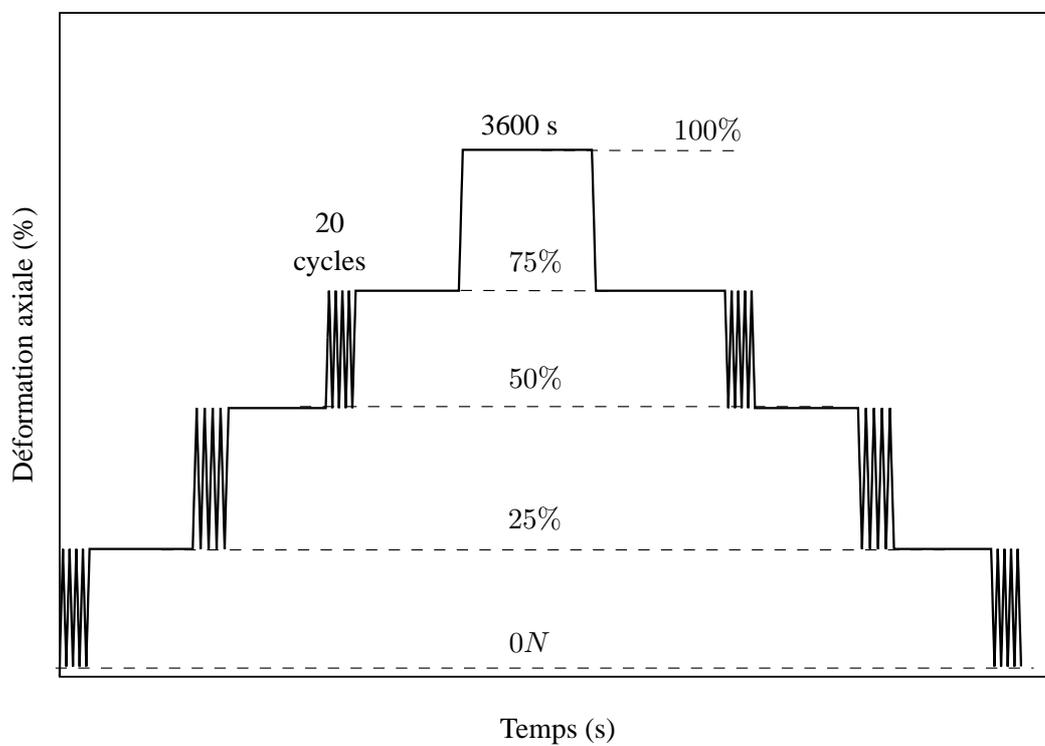


FIGURE 1.35 – Définition d'un essai de traction à cyclage multiple avec palier de relaxation

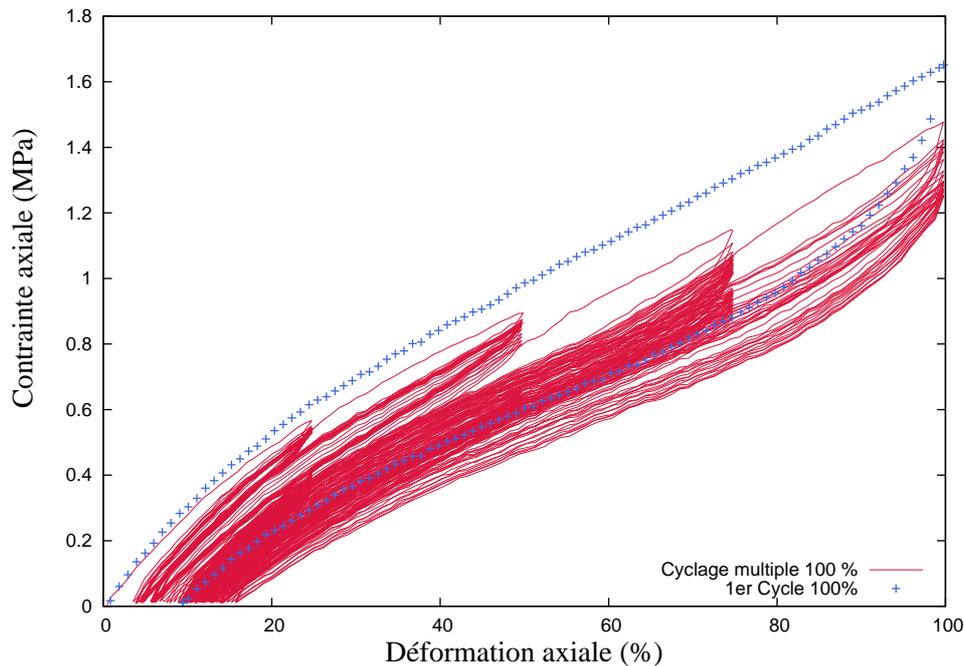


FIGURE 1.36 – Résultat de traction cyclique multiple pour un polychloroprène à $0.042s^{-1}$ (Zwick)

Les essais ont été réalisés pour une vitesse constante de $0.042s^{-1}$. Le premier essai a pour but d'étudier l'influence de l'historique de comportement.

Dans la fig. 1.36, la réponse du CR à un chargement cyclique à différents niveaux de chargement, est représentée en trait plein rouge alors que le cycle de chargement à 100% de déformation est tracé en points bleus. Il semble que les différents chargements successifs apportent un adoucissement non négligeable par rapport au matériau non sollicité. D'autre part, cet écart semble progressif vis-à-vis des blocs de chargement. Cela peut suggérer la présence de cristallisation sous tension dans le polychloroprène étudié, conformément à ce que l'on trouve dans la littérature (Harwood et al., 1967). Cet adoucissement se confirme dans le comportement stabilisé à 100 % de déformation (fig. 1.37).

La réponse cyclique, à différents niveaux de sollicitation, apporte une information supplémentaire : le comportement hystérétique stabilisé du polychloroprène semble dépendre de l'historique de chargement. Toutefois, la nature du phénomène dissipatif n'est toujours pas totalement déterminée. La seconde méthode de chargement à cyclage multiple a pour objectif de vérifier l'existence ou non d'une source non visqueuse de dissipation. Pour cela, un essai en chargement et déchargement, défini dans la fig. 1.35, est réalisé. Au cours de chaque étape, 20 cycles sont effectués pour supprimer l'effet Mullins (cf. tableau 1.2) et une relaxation de contrainte de 3600 secondes permet de supprimer la composante visqueuse du matériau.

Entre 0 et 50 % de déformation, la réponse stabilisée du polychloroprène en phase de chargement est proche de celle en phase de déchargement (fig. 1.38), ce qui n'est plus le cas à 75% de déformation. Ainsi, l'hypothèse que les phénomènes dissipatifs soient principalement de nature visqueuse semble pertinente jusqu'à 50 % de déformation.

Dans cette partie, nous avons constaté que la réponse cyclique du CR était de forme hystérétique, suggérant une dissipation d'énergie. La campagne de caractérisation en traction cyclique simple a mis en évidence une dépendance du comportement stabilisé du matériau à la vitesse de chargement, montrant

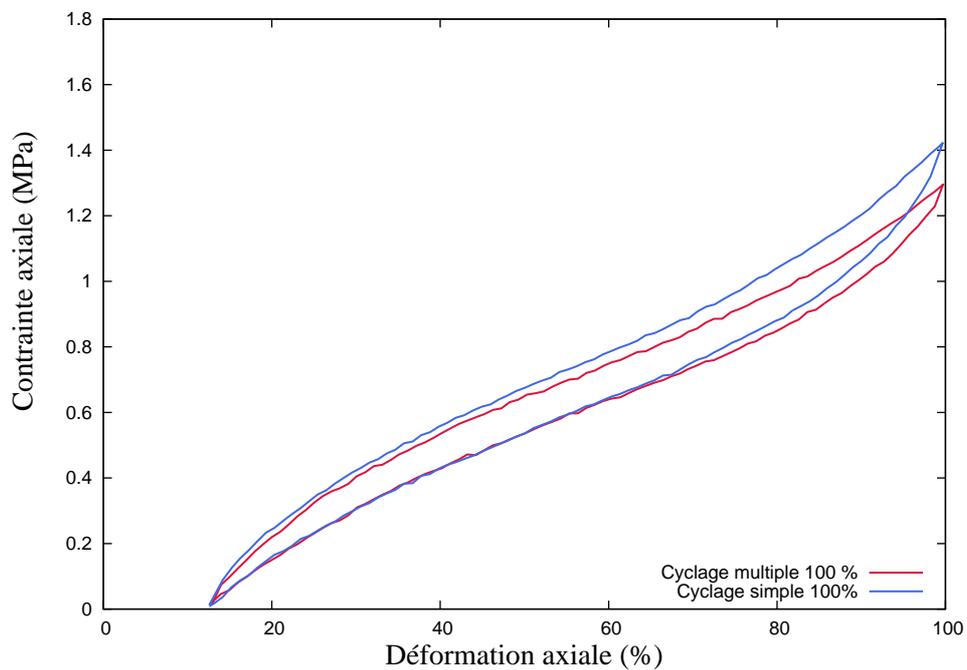


FIGURE 1.37 – Comparaison de cycle stabilisé pour un cyclage simple et multiple avec 100 % de déformation maximale. (Zwick)

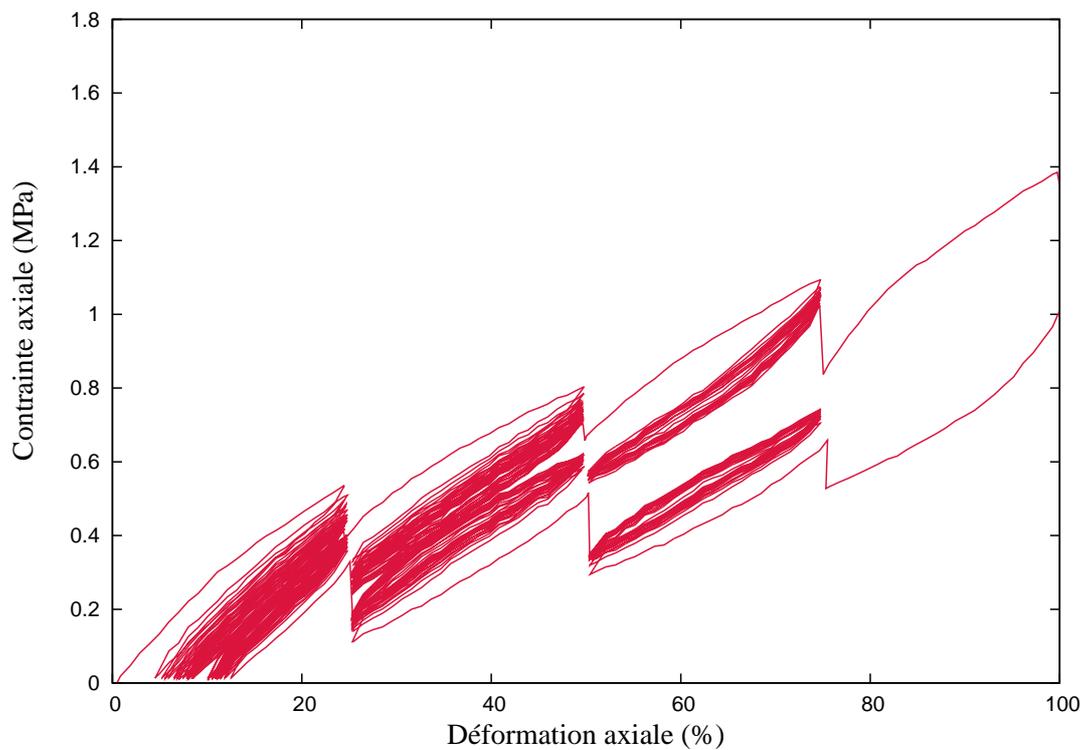


FIGURE 1.38 – Réponse du matériau à un chargement cyclique avec palier de relaxation à $0.042s^{-1}$ (Zwick)

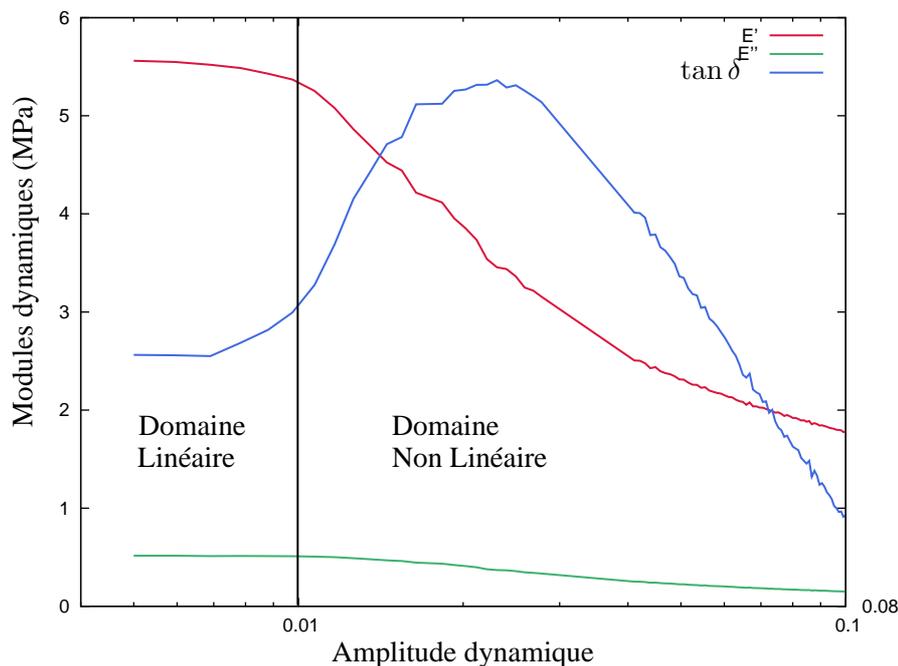


FIGURE 1.39 – Essai de balayage en amplitude en traction (DMA)

ainsi qu'une partie de la dissipation du matériau était de nature visqueuse. La caractérisation en traction cyclique à différents niveaux de chargement a montré que le polychloroprène pouvait être considéré comme viscoélastique jusqu'à 50% de déformation.

Afin d'avoir une description complète du comportement mécanique du polychloroprène, une campagne de caractérisation dynamique est réalisée.

1.5.3 Traction dynamique

Les essais dynamiques, réalisés avec le viscoanalyseur Metravib vont permettre de compléter les résultats obtenus pour de faibles vitesses de déformations. Trois différents protocoles seront réalisés : un balayage en amplitude de déformation, un balayage en température et un balayage en fréquence.

1.5.3.1 Balayage en amplitude de déformation

L'essai de balayage en amplitude est réalisé pour déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire et l'amplitude de déformation délimitant cette zone. Cette information sera ensuite utilisée pour mener un essai de balayage en température. La fréquence utilisée est de 5 Hz car c'est celle retenue pour la campagne expérimentale en fatigue. La température d'essai est de 23°C. La plage d'amplitude de déformation observée est contenue dans l'intervalle [0,01%-10%].

La figure 1.39 met bien en évidence l'existence de deux domaines dans la réponse en termes de modules élastiques du matériau : un domaine linéaire dans lequel les modules restent constants jusqu'à une amplitude de déformation seuil (ici, 1 % de déformation) et un domaine non linéaire, dans lequel les modules élastiques décroissent linéairement avec l'augmentation de l'amplitude de déformation dynamique. Ce résultat corrobore le constat fait avec le comportement cyclique du matériau.

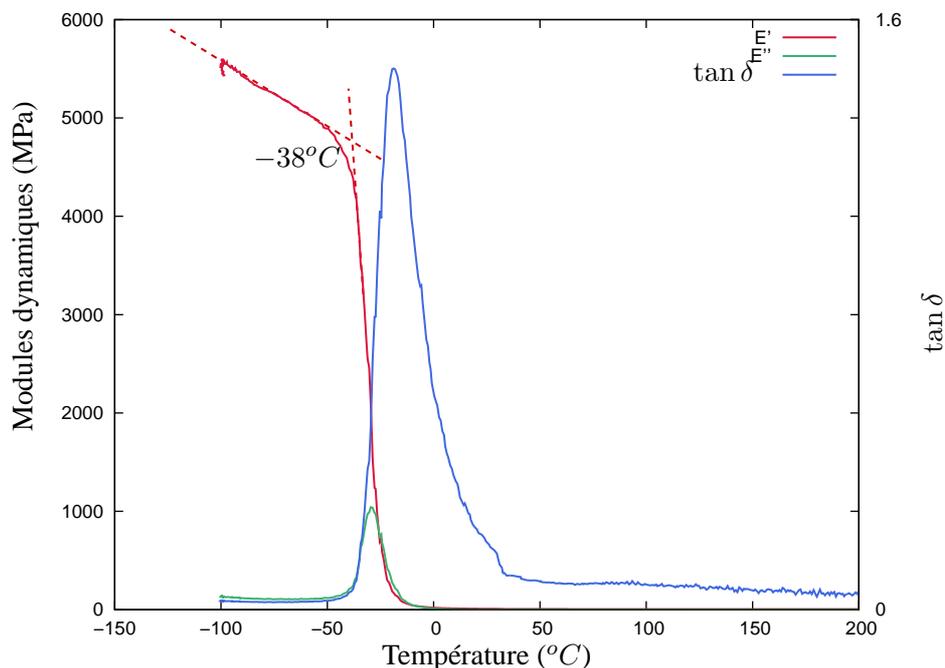


FIGURE 1.40 – Détermination de la température de transition vitreuse du polychloroprène(DMA)

1.5.3.2 Balayage en Température

L'essai de balayage en température a pour objectif de déterminer la température de transition vitreuse, afin de vérifier si le comportement du matériau est bien caoutchoutique à la température ambiante. L'amplitude de déformation du chargement est de 1%, la fréquence de 5 Hz.

En utilisant la définition de la transition vitreuse comme étant le point d'inflexion du module de stockage, la température de transition vitreuse est ici égale à -38°C (fig. 1.40). La valeur de la T_g obtenue dans notre étude est cohérente avec le résultat de Lacroix (2004), qui a travaillé avec le même matériau.

1.5.3.3 Balayage en fréquence

Cet essai a pour objectif de montrer l'influence de la fréquence sur la partie dissipative du matériau. L'essai sera mené pour une amplitude de 1% de déformation, et à température ambiante.

La figure 1.41 montre l'influence de la fréquence sur le comportement dynamique du polychloroprène à température ambiante. Ce résultat met en évidence une augmentation de la composante visqueuse du module d'élasticité du matériau avec l'augmentation de la fréquence entre 0,01 Hz et 200 Hz. La dépendance du comportement dynamique du CR vis-à-vis de la fréquence conforte donc l'idée que ce matériau puisse être considéré comme viscoélastique. Ce résultat est conforme à la dépendance temporelle du comportement dynamique du matériau.

1.5.4 Relaxation de contrainte

La caractérisation en relaxation de contrainte est réalisée pour quantifier le comportement viscoélastique du matériau. L'exploitation de ce résultat sera ensuite réutilisée dans le paragraphe 2.4.3 pour identifier

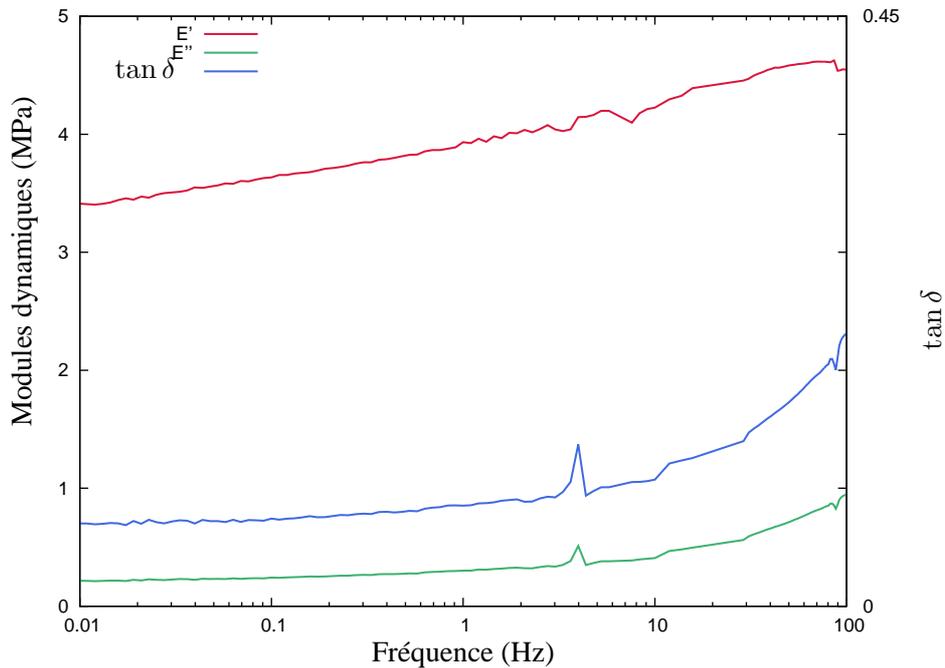


FIGURE 1.41 – Essai de balayage en fréquence en traction (DMA)

la partie viscoélastique du modèle éléments finis à partir de séries de Prony. Cet essai sera effectué pour deux types de sollicitation, afin d'étudier l'influence de la cinématique de la sollicitation sur le comportement viscoélastique du matériau :

- Le double cisaillement
- La traction simple

L'essai en traction est réalisé avec le dynamomètre Zwick, pour une déformation de 25%, avec un temps de relaxation de 5000 s, tandis que l'essai en double cisaillement est mené avec le viscoanalyseur Metravib, pour une déformation de 25% et un temps de relaxation de 1000 s. Les résultats sont présentés sous la forme de l'évolution temporelle du module normalisé de relaxation (fig. 1.42).

Le matériau, en cisaillement, semble atteindre son état stabilisé en contrainte au bout de 1000 secondes et se relaxe de 20 % de la raideur totale du matériau. L'allure de la relaxation de contrainte en traction ressemble beaucoup à celle de double cisaillement. Toutefois, il est à noter une différence au niveau du temps de relaxation : pour l'essai en double cisaillement, ce dernier est de 1000 secondes, alors que concernant l'essai de traction, celui-ci est de 5000 secondes. En normant les temps de relaxation pour comparer l'allure des deux courbes (fig. 1.43), elles sont presque identiques, ce qui montre que le phénomène de relaxation semble, à long terme, indépendant du type de sollicitation.

1.6 Conclusion

Une bonne connaissance du matériau est une étape indispensable à la compréhension de son comportement. C'est dans ce contexte que celui-ci a été présenté dans ce chapitre. Dans un premier temps, l'historique des élastomères a été rappelé, retraçant les dates clés de l'industrie du caoutchouc. Ensuite, une bibliographie, traitant du comportement mécanique des élastomères, a été développée, établissant le cadre théorique de la caractérisation du polychloroprène. Une description mécanique de celui-ci est alors

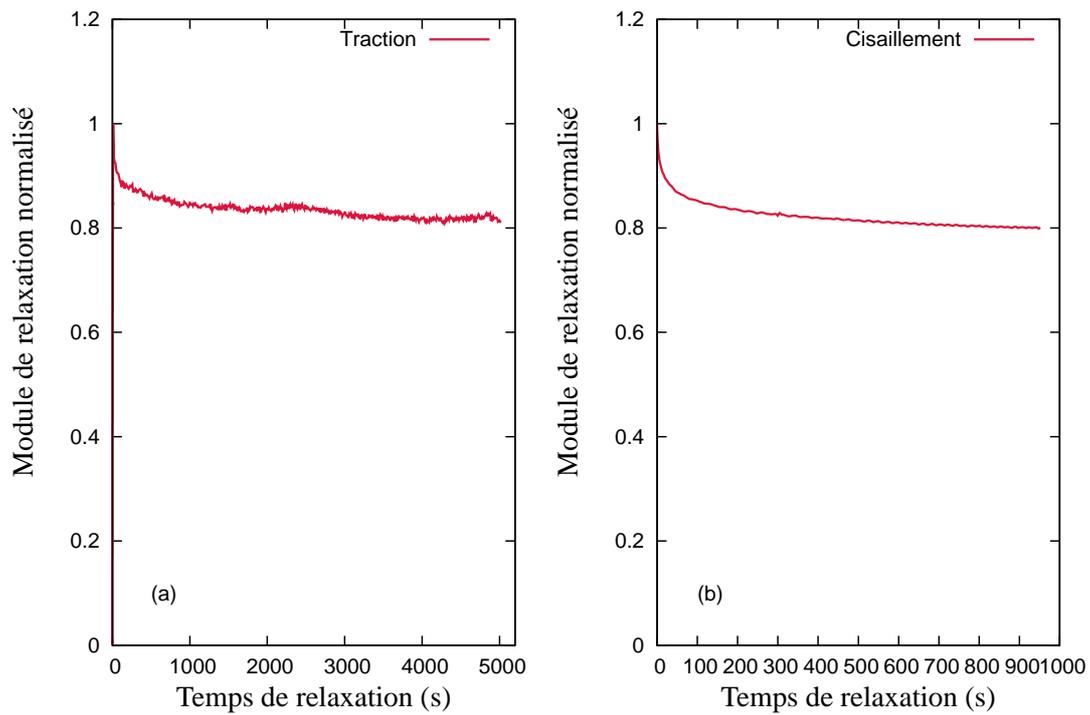


FIGURE 1.42 – Comportement en relaxation de contrainte en traction (a) et en cisaillement (b)

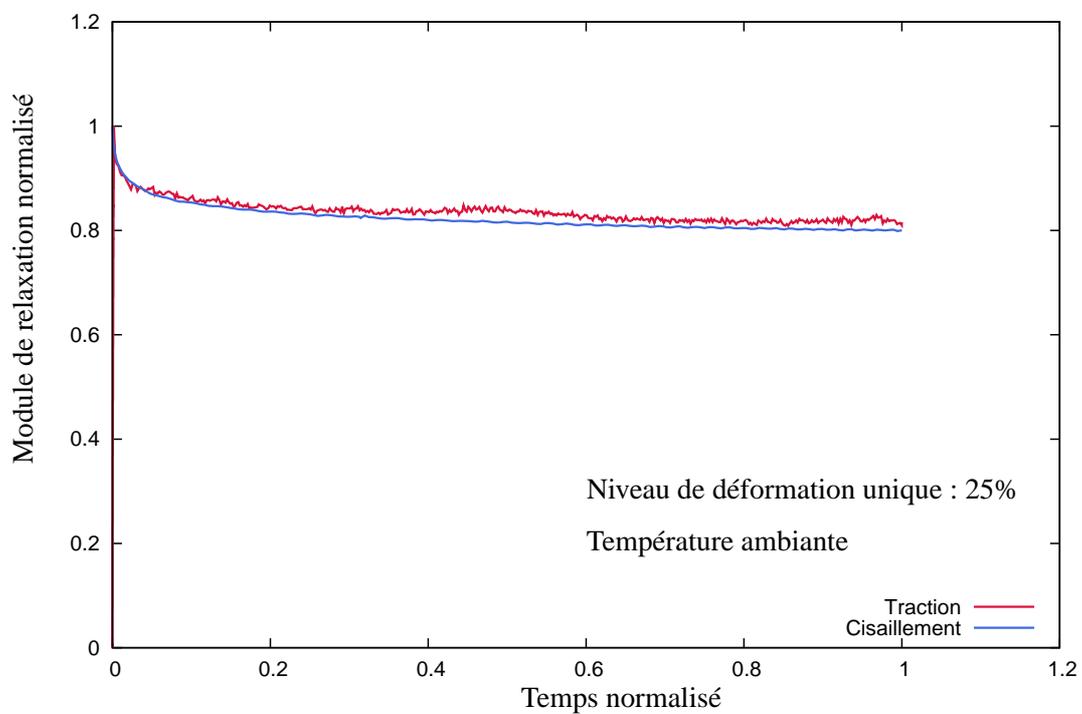


FIGURE 1.43 – Comparaison du comportement en traction et en cisaillement de relaxation de contrainte normé sur le temps

proposée, mettant en évidence le caractère hyperélastique de son comportement statique. Les essais cycliques ont mis en évidence un comportement viscoélastique du polychloroprène, avec une description qualitative de l'influence de la vitesse de déformation sur la réponse du matériau. Nous avons également montré la pertinence de l'hypothèse que la dissipation mécanique soit exclusivement de nature visqueuse (jusqu'à 50 % de déformation). Cette composante a été quantifiée avec un essai de relaxation de contrainte en traction et en double cisaillement. Une campagne de caractérisation dynamique a consolidé nos connaissances. Les essais de caractérisation dynamique ont conforté les résultats obtenus en traction cyclique. Après avoir proposé une description détaillée du CR dans ce chapitre, la modélisation de son comportement peut à présent être abordée dans le chapitre suivant.