



**HAL**  
open science

## Analyse mécanique du comportement viscoélastique de polymères très chargés

Aurélie Azoug, Rachel-Marie Pradeilles-Duval, Andrei Constantinescu, Robert Nevière

► **To cite this version:**

Aurélie Azoug, Rachel-Marie Pradeilles-Duval, Andrei Constantinescu, Robert Nevière. Analyse mécanique du comportement viscoélastique de polymères très chargés. CFM 2009 - 19e Congrès Français de Mécanique, Aug 2009, Marseille, France. hal-03390721

**HAL Id: hal-03390721**

**<https://hal.science/hal-03390721v1>**

Submitted on 21 Oct 2021

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

# Relations structure-propriétés dans les élastomères fortement chargés

A. AZOUG<sup>a</sup>, A. CONSTANTINESCU<sup>a</sup>, R.M. PRADEILLES-DUVAL<sup>a</sup>, R. NEVIÈRE<sup>b</sup>

a. Laboratoire de Mécanique des Solides - CNRS UMR 7649, École Polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France

b. SNPE Matériaux Energétiques, Centre de Recherche du Bouchet, 9 Rue Lavoisier, 91710 Vert-le-Petit, France

## Résumé :

*Le comportement viscoélastique non linéaire d'élastomères fortement chargés avec des charges non renforçantes du type propergol est comparé avec celui d'un élastomère chargé au noir de carbone et de liants non chargés. Des essais de Dynamic Mechanical Analysis (DMA) sont réalisés en superposant en traction une précharge statique et des oscillations de déformation de faible amplitude. L'origine des non linéarités observées réside dans le taux et le type de charge mais aussi dans le comportement du liant. Le rôle de la fraction soluble, qui comprend la partie du liant non reliée au réseau global et ne participant pas à la réponse élastique du matériau, est particulièrement mis en évidence par l'évolution de la tangente de l'angle de phase  $\tan\delta$ . Ce comportement suggère que l'application d'une déformation statique étire la partie réticulée du liant jusqu'au seuil d'extensibilité maximale à partir duquel le module complexe présente une forte augmentation. Dans le même temps, l'étirement et l'orientation du réseau contraint la fraction soluble du liant, diminuant ainsi sa mobilité moléculaire et modifiant de façon importante la mesure de  $\tan\delta$ .*

## Abstract :

*The viscoelastic behavior of highly filled elastomers with non reinforcing fillers, like solid propellant, is compared with a carbon-black-filled elastomer and unfilled binders. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) tests are performed, superimposing a tensile static strain with small oscillating deformations. The observed nonlinearities originate in the quantity and type of fillers but also in the binder behavior. The role of the binder sol fraction, which is the part of the binder remaining not cross-linked in the global network and not contributing to the elastic response, is particularly highlighted by the observations of the loss tangent  $\tan\delta$ . The applied static deformation stretches the network until maximum extensibility is reached. From that point, the complex modulus shows an important increase with increasing deformation. In the same time, stretching and orientation of the network restrains the sol fraction, reducing its molecular mobility and modifying the measured  $\tan\delta$ .*

**Mots clefs :** élastomère chargé, propergol, viscoélasticité non linéaire, DMA, précharge statique

## 1 Introduction

L'inclusion de charges dans un élastomère modifie fondamentalement ses propriétés viscoélastiques. Les matériaux fortement chargés, tels que le propergol, ont des taux de charges volumiques qui peuvent atteindre 80% ce qui implique une très faible quantité de liant. Ils présentent un comportement mécanique complexe dont la modélisation est particulièrement difficile. Le rôle des différentes phases de la microstructure dans les mécanismes de déformation n'est pas clairement établi. Ceci est dû à la complexité des interactions entre le liant et les charges. Le but de ce travail est donc de comprendre les liens entre la physique du propergol et les propriétés mécaniques macroscopiques, en le comparant à d'autres matériaux de la même classe. L'intérêt est porté sur les essais de spectrométrie mécanique (Dynamic Mechanical Analysis) et en particulier sur la forte non linéarité viscoélastique mesurée lors de l'application d'une précharge statique.

Les charges sont généralement classées en deux catégories, les charges renforçantes et les charges non renforçantes. Les charges renforçantes sont définies comme étant des charges qui interagissent fortement avec le liant et augmentent ainsi la résistance à la rupture [1]. Le noir de carbone ou la silice sont par exemple des charges renforçantes pour la plupart des caoutchoucs. Les charges non renforçantes, comme les billes de verre, sont supposées n'interagir que faiblement avec le liant, mais influencent d'autres propriétés du matériau.

Les observations des propriétés dynamiques mesurées en DMA en fonction de la température, de la fréquence et de l'amplitude des oscillations de déformation ont mis en évidence les aspects non linéaires du comportement dynamique des élastomères chargés [2] [3] [4]. Contrairement à ce qui est observé pour les matériaux contenant

des charges renforçantes, la non linéarité des propriétés viscoélastiques des élastomères contenant des charges non renforçantes n'est pas due à l'évolution d'un réseau de charges mais plutôt au comportement du liant et aux interactions liant-charges [1].

Le comportement observé en DMA étant fortement dépendant des conditions d'expérimentation, les conclusions des essais ne sont valides que lorsque ceux-ci ont été réalisés dans des conditions simulant l'utilisation réelle du matériau, donc soumis à de grandes déformations. Or lors de grandes amplitudes de déformation sinusoïdale, l'échauffement dû à de la dissipation non intrinsèque à l'élastomère perturbe la mesure de façon importante [3]. Ces observations ont conduit à la mise en place d'un essai superposant à une précharge statique des oscillations d'amplitude faible.

Appliquée en traction sur un caoutchouc non chargé [5] [6], en traction et en cisaillement sur des élastomères chargés au noir de carbone [7] [8] [9] [10] [11] ou à la silice [12] (charges renforçantes) et en torsion sur des élastomères fortement chargés [13] (charges non renforçantes), cette méthode a permis de mettre en évidence un aspect du comportement différent de celui observé en variant uniquement l'amplitude des oscillations de déformation.

Cette étude se propose, à l'aide d'essais de DMA superposant précharge statique et déformation sinusoïdale en traction, de déterminer l'origine du comportement des élastomères fortement chargés de charges non renforçantes. La comparaison des comportements de différents types de propergols chargés de charges non renforçantes avec celui de matériaux chargés de charges renforçantes ou non chargés met en évidence de fortes non linéarités qui ne peuvent être entièrement attribuées à la présence des charges. L'intérêt se porte particulièrement, dans la suite des conclusions avancées en [1], sur la compréhension du rôle des différentes phases du liant dans la déformation macroscopique du composite.

## 2 Description des matériaux testés

Les matériaux comparés avec le propergol à liant inerte (PGLI) sont le polymère liant sans charge et sans plastifiant (LA), le polymère liant plastifié (LAP), un élastomère chargé au noir de carbone (EC), un propergol inerte (PGI) et un propergol à liant nitré (PGLN). La composition des matériaux est présentée dans le tableau 1. Les charges présentes dans ces matériaux sont de nature chimique variées ; les symboles NC, V, PA, AL et RDX représentent respectivement les charges de noir de carbone, de verre, de perchlorate d'ammonium, d'aluminium et d'hexogène (cyclotriméthylène-trinitramine ou encore cyclonite). La concentration de ces charges dans le matériau est exprimé en pourcentage de la masse. Remarquons que le taux de charges de 88%wt du PGLI implique un taux de charges en volume de 80%. La quantité de polymère dans le matériau est donc très faible. Le matériau LA et le liant du PGI sont constitués de chaîne de polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT). Le matériau LAP et le liant du PGLI sont constitués de chaînes de PBHT et de dioctyl azelate (DOZ) qui est un plastifiant. Le liant du PGLN est constitué de chaînes de polyazoture de glycidyle (PAG) et est fortement plastifié par des huiles nitrées. La composition du liant est exprimée ici en pourcentage en masse du liant et non du composite, ce qui est plus représentatif étant donné les fortes variations de taux de charges entre les matériaux.

La fraction soluble (F. Sol.) est définie comme la partie du liant qui n'est pas liée au réseau global. Elle contient le plastifiant et les chaînes de polymère non réticulées et donc ne participant pas à l'élasticité globale du matériau [1]. La quantité de fraction soluble est déterminée par extraction dans un solvant adapté à la nature du polymère. Connaissant la proportion de plastifiant introduit dans chaque matériau, il est possible de déterminer la quantité de polymère libre (Pol. libre) dans le matériau et par complémentarité la quantité de polymère lié au réseau (Pol. lié).

La température de transition vitreuse  $T_g$  a été déterminée grâce aux essais de Differential Scanning Calorimetry, réalisés sur un appareil Mettler Toledo DSC 30. La masse des échantillons est comprise entre 20 et 70mg. Les échantillons ont été soumis à deux cycles de température dont les phases sont un refroidissement de 20°C à -120°C à une vitesse de -20°C/min et une chauffe de -120°C à 100°C à une vitesse de 5°C/min. La température de transition vitreuse est mesurée durant chaque phase de chauffe. La mesure a lieu dans une atmosphère sous azote dont le flux est de 40 ml/min. La valeur présentée correspond à la moyenne des températures des points d'inflexion des deux cycles.

Ces températures mettent en évidence la différence intrinsèque entre le réseau formé par les chaînes de PAG du PGLN et les réseaux formés par des chaînes de PBHT. La différence entre les polymères PBHT et PAG réside dans la taille des chaînes et la fonction de réticulation utilisée. Le polymère PAG réticulé forme un réseau très rigide comparé à celui formé par des chaînes de PBHT. C'est pourquoi il est nécessaire d'introduire une grande quantité de plastifiant dans ce réseau. La température de transition vitreuse pour un même type de réseau varie selon la quantité de plastifiant et de fraction libre dans le liant.

## 3 Comportement mécanique dynamique

### 3.1 Méthode des essais de DMA avec pré-charge statique

Les essais de Dynamic Mechanical Analysis (DMA) sont réalisés sur un Viscoanalyseur Metravib VA3000. Ce type d'appareil soumet un échantillon à des oscillations harmoniques d'amplitude de déformation fixe et de fréquence constantes. La force de réponse est ensuite mesurée. Les grandeurs obtenues sont le module complexe,  $E^*$ , et la tangente de l'angle de perte,  $\delta$ . Le module complexe, établi par le ratio de l'amplitude

Matériau	Charges		Liant					$T_g$
	Nature	Taux	Nature	Plastifiant	F. Sol.	Pol. libre	Pol. lié	
LA	-	0%wt	PBHT	0%	19.4%	19.4%	80.6%	-72.8°C
LAP	-	0%wt	PBHT	16%	35.4%	19.4%	64.6%	-82.6°C
EC	NC	12.2%wt	PBHT	0%	5.4%	5.4%	94.6%	-75.4°C
PGI	V	80.4%wt	PBHT	0%	30.1%	30.1%	69.9%	-75.8°C
PGLI	PA, AL	88%wt	PBHT	22.5%	56.8%	34.3%	43.3%	-83.6°C
PGLN	RDX, PA, AL	73%wt	PAG	62.2%	65.2%	3.0%	34.8%	-58.3°C

TAB. 1 – Composition des matériaux étudiés

de la contrainte mesurée et de l'amplitude de la déformation imposée, représente la rigidité apparente de l'échantillon. L'angle de phase  $\delta$  est une mesure du ratio de l'énergie perdue par viscosité et de l'énergie élastique stockée durant la déformation cyclique. Cet angle  $\delta$  caractérise le frottement interne des molécules, issu de la viscosité du matériau. Ainsi plus  $\delta$  est élevé, plus l'énergie mécanique fournie est dissipée par le polymère [14]. Etant donné les fortes non linéarités observées, la décomposition en module élastique et module de perte n'est pas réalisée.

Le protocole appliqué est un essai de DMA avec application d'une précharge. Un balayage en déformation statique de 0.01% à 10% est effectué à amplitude de déformation sinusoidale constante de 0.25% et à une fréquence de 5Hz. Cela implique que la déformation sinusoidale a une amplitude totale de 0.5%. Le matériau est sollicité en traction jusqu'à un niveau de déformation statique. A ce niveau, le module complexe et l'angle de déphasage sont mesurés grâce à l'application des oscillations de déformation. Le matériau est ensuite déformé en traction jusqu'à un niveau supérieur. Pour les liants LA et LAP, le balayage en déformation statique s'effectue de 0.5% à 10% en raison du flambage systématique de l'échantillon en compression.

### 3.2 Résultats

Les résultats obtenus, présentés sur les figures 1 et 2, mettent en évidence l'influence de la composition et de la microstructure sur le comportement dynamique des polymères chargés en fonction de la déformation statique. Pour chacun des matériaux, les paramètres de la table 2 sont déterminés de la façon suivante (figures 1 et 2). Les valeurs initiales  $E_0$  et  $\tan\delta_0$  correspondent aux valeurs à faible déformation statique, avant le seuil de non linéarité. La droite tangente à la courbe pour de fortes déformations statiques est déterminée. L'abscisse de l'intersection de cette droite avec la valeur initiale,  $\epsilon_s^e$  ou  $\epsilon_s^\delta$ , est choisie comme indicateur du seuil de non linéarité. Enfin la pente de cette droite,  $p^e$  ou  $p^\delta$ , est un indicateur de l'importance de la non linéarité.

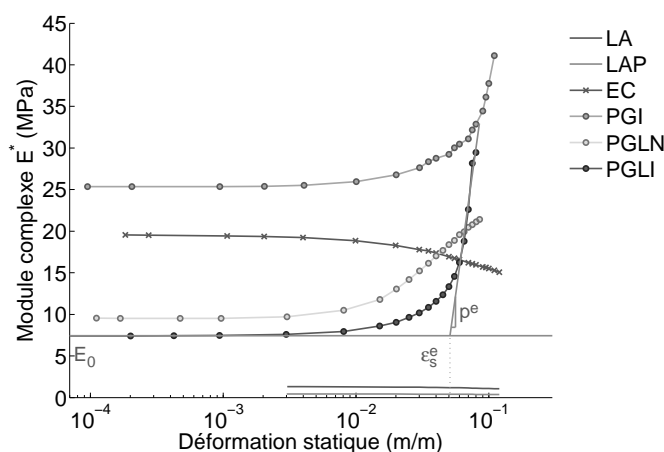


FIG. 1 – Module dynamique mesuré en DMA, amplitude de la déformation dynamique 0.25%, fréquence 5Hz, température ambiante.

Les mesures indiquent que le module dynamique diminue lorsque l'amplitude des oscillations de déformation augmente et que cette diminution est d'autant plus importante que la déformation statique imposée est élevée. Ainsi pour tous les matériaux exceptés les polymères liants LA et LAP (non chargés), l'effet Payne est visible et est d'autant plus important que la précharge statique est grande.

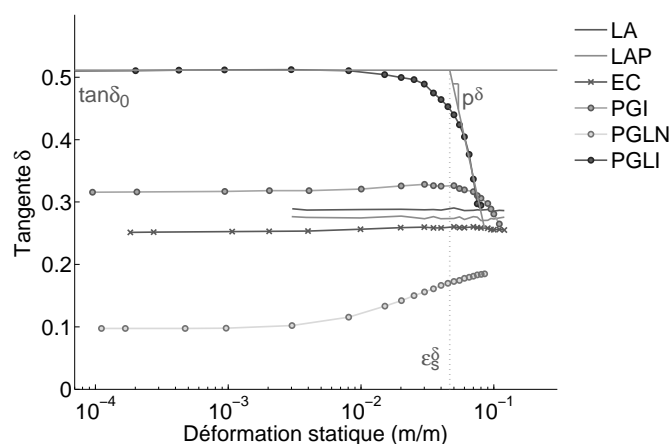


FIG. 2 – Tangente de l'angle de déphasage  $\delta$  mesurée en DMA, amplitude de la déformation dynamique 0.25%, fréquence 5Hz, température ambiante.

Matériau	Valeurs initiales		Seuil de non linéarité		Pente	
	$E_0$	$\tan\delta_0$	$\epsilon_s^e$	$\epsilon_s^\delta$	$p^e$	$p^\delta$
LA	1.3 MPa	0.29	-	-	-	-
LAP	0.4 MPa	0.28	-	-	-	-
EC	19.5 MPa	0.25	-	-	-	-
PGI	25.4 MPa	0.32	0.06	0.08	60.1 MPa	-0.3
PGLI	7.4 MPa	0.52	0.05	0.05	114.8 MPa	-1
PGLN	9.5 MPa	0.10	0.01	0.001	12.3 MPa	0.05

TAB. 2 – Valeurs initiales aux faibles déformations statiques, valeurs seuil et pentes aux fortes déformations statiques, déterminées à partir des figures 1 et 2.

### 3.3 Discussion

#### 3.3.1 Comportement à faible déformation statique

**Module complexe** Les valeurs des modules complexes à déformation statique faible  $E_0$ , (voir tableau 2), correspondent à celles attendues. Ainsi les liants LA et LAP ont un module très faible, respectivement de 1.3 MPa et 0.4 MPa. De plus, l'influence du plastifiant est directement observable puisque le module est réduit environ au tiers de sa valeur lors de l'ajout ici de 16% de plastifiant dans la composition (voir tableau 1). EC contient des charges renforçantes dont un des effets immédiats est d'augmenter le module par interaction entre le liant et les charges. La quantité de polymère lié est par ailleurs très élevée (94.6%). Le module complexe observé est alors de 19.5 MPa.

Les matériaux PGI, PGLI et PGLN contiennent des charges non renforçantes mais en quantité très élevée. La valeur du module dépend, à taux de charges similaires, principalement du réseau de polymère lié et de la quantité de plastifiant. Le PGI ne contient pas de plastifiant et le polymère lié représente 69.9% de son liant, ce qui explique le module élevé mesuré pour ce matériau, 25.4 MPa. Comme discuté précédemment, le réseau formé par les chaînes du PGLN est particulièrement rigide comparé aux autres propegols et le taux de réticulation du polymère est important. Le polymère libre constitue seulement 3% du liant. Son module devrait donc être élevé. Cependant, l'ajout d'une grande quantité de plastifiant, qui représente 62.2% du liant, permet d'obtenir un module de 9.5 MPa. Enfin le PGLI, dont le liant est constitué à 43.3% de polymère lié et à 22.5% de plastifiant a un module de 7.4 MPa, donc relativement faible.

**Tangente de l'angle de déphasage** Les valeurs de la tangente de l'angle de déphasage à déformation statique faible  $\tan\delta_0$ , (voir tableau 2) dépendent principalement de la quantité de polymère libre dans le liant.  $\tan\delta_0$  du LA, LAP et EC sont respectivement 0.29, 0.28 et 0.25 pour des taux de polymère libre de 19.4%, 19.4% et 5.4% (voir tableau 1). Les valeurs du PGI et du PGLI sont de 0.32 et 0.51 pour des taux de polymère libre de 30.1% et 34.3%. Le polymère libre est constitué des chaînes non reliées au réseau et par conséquent particulièrement mobiles. Ces chaînes ont la possibilité d'accomoder la déformation imposée de façon rapide mais cette grande quantité de mouvements entraîne des frottements entre les chaînes. Les mouvements de ces chaînes sont donc une importante source de dissipation. La présence de 2.7% de plastifiant dans le liant du PGLI

ne suffit apparemment pas à compenser la viscosité issue des chaînes de polymère libre. Le PGLN présente une valeur très faible de 0.1 et son taux de polymère libre est de 3%. Quasiment tout le polymère présent dans le liant est relié au réseau global, qui est, de plus, relativement dense. Enfin ce réseau est fortement plastifié, ce qui explique la faible valeur observée.

### 3.3.2 Seuil de non linéarité

Une forte non linéarité correspondant à une augmentation importante du module complexe est observée pour les matériaux PGI, PGLI et PGLN. La présence d'un fort taux de charges paraît être une des conditions d'observation de ce phénomène à des niveaux de déformation aussi faibles. En effet, le mécanisme d'amplification des déformations [15] a lieu et dépend du taux de charges. Cela signifie, dans notre cas, que les déformations locales dans le liant sont supérieures à la déformation globale de l'élastomère chargé à cause de la présence des charges rigides. Ainsi toute non linéarité dans le comportement du polymère sera observée sur le composite à une déformation inférieure. Les matériaux PGI, PGLI et PGLN étant particulièrement chargés, la non linéarité est visible à des déformations de l'ordre de 0.01.

Il a été confirmé que cette même non linéarité est observée sur des matériaux moins chargés et pour des déformations statiques beaucoup plus élevées. Meinecke et Maksin [7] ont ainsi montré que la déformation statique à partir de laquelle le module et  $\tan \delta$  varient est de 0.2 pour un élastomère chargé au noir de carbone à 33% et de 1 pour un élastomère dont le taux de charges est 15%. La limite de déformation statique, à partir de laquelle le module complexe et  $\tan \delta$  varient, paraît donc dépendre principalement du taux de charges du matériau par un mécanisme d'amplification des déformations. Cependant cette étude a été réalisée sur des élastomères chargés de charges renforçantes et dont les liants ont la même composition.

Pour des matériaux chargés de charges non renforçantes, cette observation ne justifie pas l'ensemble des mesures effectuées. En effet, le PGLN, chargé à 73%, présente un seuil à une déformation  $\epsilon_s^c$  de 0.01, alors que les PGLI et PGI, chargés à 88% et 80.4%, présentent des seuils respectifs de 0.05 et 0.06 donc plus élevés, (voir tableau 2). Les différences de structure des réseaux sont la cause de cette anomalie. Le réseau du PGLN étant plus rigide et plus dense que ceux du PGI et du PGLI, son élongation maximale est atteinte à des déformations plus faibles malgré la moindre amplification des déformations par les charges. La différence de seuil de non linéarité entre le PGLI et le PGI s'explique par les écarts de taux de charges et de quantité de polymère lié (respectivement 43.3% et 69.9%). Le polymère lié supporte en effet la totalité de la déformation imposée, les charges étant indéformables et les efforts n'étant pas transmis à la fraction soluble. Une plus grande quantité de polymère lié entraîne une meilleure répartition des efforts dans le liant.

Ainsi le seuil de non linéarité dépend de la combinaison de l'amplification des déformations causée par les charges et de la limite d'extensibilité du réseau dépendant du type de polymère, de sa réticulation et de la quantité de polymère lié dans le liant. Ces observations expliquent de même les variations de seuil de non linéarité de  $\tan \delta$ ,  $\epsilon_s^c$ , en fonction des différents matériaux.

### 3.3.3 Comportement à forte déformation statique

La pente  $p^c$  de la tangente à la courbe représentant le module complexe pour les matériaux PGLN, PGI et PGLI est de 12.3, 60.1 et 114.8 MPa, (voir tableau 2). L'influence de l'amplification des déformations par les charges est clairement visible. La pente  $p^\delta$  de la tangente à la courbe représentant  $\tan \delta$  pour les matériaux PGLN, PGI et PGLI est de 0.05, -0.3 et -1. La variation de taux de charge ne paraît pas suffisante pour expliquer ces comportements qui semblent faire appel à des mécanismes différents selon les matériaux. Certains mécanismes sont envisagés pour expliquer la non linéarité observée. La diminution de section observée lors de l'application d'une déformation statique occasionne un rapprochement des chaînes et donc une réduction de leur mobilité [16]. Les charges accentuent ce phénomène de façon plus ou moins importante selon leur fraction volumique. De plus ce rapprochement s'accompagne d'une orientation des chaînes les unes par rapport aux autres [6].

Le PGLN, dont la valeur  $\tan \delta_0$  est très faible (0.1), présente une pente positive, contrairement aux PGI et PGLI. Un des mécanismes possibles est que l'étirement du réseau rapproche non seulement les chaînes du réseau mais aussi les molécules de plastifiant, occasionnant ainsi des frottements et donc des dissipations absentes à faible déformation statique. La mobilité du plastifiant est alors réduite. Ces molécules étant très mobiles par nature, la déformation statique ne la réduit que partiellement. La réduction de la mobilité des molécules de plastifiant ainsi que l'extension progressive du réseau explique alors l'augmentation de module complexe observée avec une pente de 12.3 MPa et l'augmentation de  $\tan \delta$  avec une pente de 0.05.

Le PGI et le PGLI étant constitués du même type de réseau polymère sont plus facilement comparables. La pente  $p^\delta$  du PGI est de -0.3. Cependant au vu des résultats de la figure 2, les valeurs de  $\tan \delta$  augmentent dans un premier temps puis diminuent avec la déformation statique. Le PGI ne contient pas de plastifiant ; sa fraction soluble est constituée uniquement de chaînes de polymère non réticulées représentant 30.1% du liant. Lors de l'extension du réseau, ces chaînes sont supposées se rapprocher progressivement jusqu'à ce que leur mobilité soit quasi-nulle. Ce rapprochement occasionne dans un premier temps une augmentation des frottements qui entraîne l'augmentation de  $\tan \delta$  observée. Puis lorsque leur mobilité est fortement réduite, l'absence de mouvements implique une diminution de la valeur mesurée. En diminuant la mobilité des chaînes,

les réarrangements possibles afin d'accomoder la déformation sont très limités et la réponse apparente du matériau devient très rigide. L'augmentation de module du PGI avec une pente  $p^e$  de 60.1 MPa est due à l'amplification des déformations par les charges (80.4%), à l'extension du réseau de polymère lié (69.9%) et à la perte de mobilité du polymère libre (30.1%). L'augmentation du module du PGLI avec une pente  $p^e$  plus importante de 114.8 MPa a pour origine un taux de charge plus élevé (88%), un taux de polymère lié plus faible (43.3%) et un taux de polymère libre plus élevé (34.3%). La forte mobilité des chaînes du liant du PGLI, qui est à l'origine des mesures de module complexe relativement faible, est donc aussi en partie responsable de la forte non linéarité observée. Enfin la diminution importante de  $\tan\delta$  observée pour le PGLI avec une pente de -1 indique que la grande quantité de fraction soluble dans le liant (56.8%) est rapidement limitée dans ses mouvements par l'étirement du réseau.

## 4 Conclusion

Les essais de DMA superposant déformation statique et sinusoidale révèlent le comportement fortement non linéaire des élastomères très chargés malgré les déformations relativement faibles imposées. En effet, l'élastomère chargé au noir de carbone et les liants testés ne présentent pas la même évolution du comportement en fonction de la précharge statique. Les matériaux du type propergol montrent une forte augmentation du module et une variation importante de  $\tan\delta$ . Au delà du taux de charges, les taux de plastifiant, de polymère libre et de polymère lié dans le liant influent directement sur cette non linéarité.

La forte fraction volumique de charges entraîne une importante amplification des déformations dans le liant. Lors de l'application d'une déformation statique, le réseau polymère du liant s'étire et s'oriente jusqu'au seuil à partir duquel le réseau ne peut plus être étiré davantage sans déformer les chaînes de polymère ou rompre des noeuds de réticulation. A partir de ce seuil, l'effort à fournir pour étirer le réseau est donc plus élevé. Cet étirement et cette orientation du réseau peuvent suffire à expliquer l'augmentation de module complexe observée.

L'évolution de  $\tan\delta$ , positive ou négative selon les matériaux, paraît dépendre non seulement du taux de charges et du taux de polymère lié mais aussi de la composition de la fraction soluble. La perte de mobilité moléculaire des chaînes de polymère et des molécules de plastifiant de la fraction soluble permet d'expliquer la forte diminution observée. En l'absence de déformation statique, les molécules de la fraction soluble sont particulièrement mobiles et sont la principale source de dissipation. Leur capacité à accomoder rapidement la déformation imposée est à l'origine de la valeur relativement faible du module. L'étirement du réseau contraint la fraction soluble, limitant ainsi ses mouvements. La diminution de la quantité de mouvements possibles limite directement les frottements entre les molécules et donc la valeur de  $\tan\delta$ . Ce mécanisme contribue à l'augmentation de module observée et occasionne la diminution de  $\tan\delta$ .

Ces essais sont une première étape pour comprendre les mécanismes à l'origine de la non linéarité viscoélastique de ces matériaux. Une connaissance plus précise des mécanismes de déformation est indispensable pour entreprendre une modélisation quantitative du comportement dynamique des élastomères fortement chargés de charges non renforçantes.

## Remerciements

*Ce travail est réalisé grâce au soutien financier de la DGA et au soutien technique de SNPE Matériaux Energétiques.*

## Références

- [1] Stacer R., Hubner C., and Husband D. Rubber Chem. Technol., 63, 488–502, 1990.
- [2] Payne A. and Whittaker R. Rubber Chem. Technol., 44, 440–478, 1971.
- [3] Medalia A. Rubber Chem. Technol., 51, 437–523, 1978.
- [4] Wang M. Rubber Chem. Technol., 71, 520–589, 1998.
- [5] Mason P. J. Appl. Polym. Sci., 1(1), 63–69, 1959.
- [6] Davies J., Thomas A., and Akutagawa K. Prog. Rubber Plastics Technol., 12(3), 174–190, 1996.
- [7] Meinecke E. and Maksin S. Rubber Chem. Technol., 54, 857–870, 1981.
- [8] Sullivan J. and Demery V. J. Polym. Sci. Pol. Phys. Ed., 20, 2083–2101, 1982.
- [9] Arai K. and Ferry J. Rubber Chem. Technol., 59, 605–614, 1986.
- [10] Voet A. and Morawski J. Rubber Chem. Technol., 47, 765–777, 1974.
- [11] Busfield J., Deprasertkul C., and Thomas A. Polymer, 41, 9219–9225, 2000.
- [12] Warley R., Feko D., and Manas-Zloczower I. J. Appl. Polym. Sci., 104, 2197–2204, 2007.
- [13] Adicoff A. and Lepie A. J. Appl. Polym. Sci., 14, 953–966, 1970.
- [14] Combette P. and Ernoult I. Physique des polymères. Hermann Ed., Paris, 2005.
- [15] Mullins L. and Tobin N. J. Appl. Polym. Sci., 9, 2993–3009, 1965.
- [16] Kucherskii A. Polym. Test., 24, 733–738, 2005.