



HAL
open science

Fatigue thermomécanique des élastomères polyuréthane : caractérisation expérimentale de l'évolution des microstructures et modélisation des échanges thermiques

Pascal Pichon

► To cite this version:

Pascal Pichon. Fatigue thermomécanique des élastomères polyuréthane : caractérisation expérimentale de l'évolution des microstructures et modélisation des échanges thermiques. Polymères. Insa Lyon, 2010. Français. NNT: . tel-02385429

HAL Id: tel-02385429

<https://hal.science/tel-02385429>

Submitted on 28 Nov 2019

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

présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le grade de Docteur

École Doctorale : Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

par

Pascal PICHON
Ingénieur Polytech'Nantes

**FATIGUE THERMOMECHANIQUE DES ELASTOMERES POLYURETHANE :
CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DES
MICROSTRUCTURES ET MODELISATION DES ECHANGES THERMIQUES.**

Soutenu le 15 février 2010 devant la Commission d'Examen :

JURY

ALIG	Ingo	Maître de Conférences (DKI Darmstadt)	– Examineur
BOUTAOUS	M'hamed	Maître de Conférences (INSA Lyon)	– Examineur
DAVID	Laurent	Professeur (Université Lyon 1)	– Examineur
LAIARINANDRASANA	Lucien	Maître de Recherche (Ecole des Mines de Paris)	– Rapporteur
MECHIN	Françoise	CR CNRS (INSA Lyon)	– Co-directrice de thèse
OTAIGBE	Joshua	Professeur (University of Southern Mississippi)	– Examineur
SAUTEREAU	Henry	Professeur (INSA Lyon)	– Co-directeur de thèse
SEGUELA	Roland	DR CNRS (Université de Lille 1)	– Rapporteur
TRENTESAUX	Hervé	Société Mérylithe	– Examineur

INSA Direction de la Recherche – Ecoles Doctorales – Quadriennal 2007-2010

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://sakura.cpe.fr/ED206 M. Jean Marc LANCELIN Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://www.insa-lyon.fr/eea M. Alain NICOLAS Insa : C. PLOSSU ede2a@insa-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE AM. 64.43 – Fax : 64.54	M. Alain NICOLAS Ecole Centrale de Lyon Bâtiment H9 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 eea@ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://biomserv.univ-lyon1.fr/E2M2 M. Jean-Pierre FLANDROIS Insa : H. CHARLES	M. Jean-Pierre FLANDROIS CNRS UMR 5558 Université Claude Bernard Lyon 1 Bât G. Mendel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.26 23 59 50 Fax 04 26 23 59 49 06 07 53 89 13 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr M. Alain MILLE Secrétariat : C. DAYEYAN	M. Alain MILLE Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS - INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44 82 94 Fax 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr - alain.mille@liris.cnrs.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON M. Jean Marc PELLETIER Secrétariat : C. BERNAVON 83.85	M. Jean Marc PELLETIER INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-marc.Pelletier@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE M. Jean Louis GUYADER Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@lva.insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Le travail présenté de ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

L'occasion m'est donnée de remercier vivement Henry SAUTEREAU et Françoise MECHIN pour leur encadrement et leur suivi patient de mes travaux. Leurs remarques et conseils ont dépassé le cadre de la chimie, de la morphologie et de l'étude mécanique des matériaux polyuréthane. Tous ont servis au bon déroulement de cette étude.

Je tiens à remercier Jean-François GERARD pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour les discussions qui ont dépassées le simple cadre scientifique.

Mes remerciements à la société Mérylithe, ainsi qu'à l'ANRT, pour le financement de ce projet CIFRE. Les discussions avec M. Hervé TRENTESAUX, M. Jacky FERRAND et M. Alexis GERENTON concernant la mise en œuvre des matériaux polyuréthane furent nombreuses et très enrichissantes. Un grand merci à Alexis GERENTON, correspondant à Méry, pour sa disponibilité et pour toute l'aide apportée, qu'elle soit d'ordre scientifique mais également pour l'intégration au sein de l'équipe Mérylithe. Merci également à Mme Laure CILIA, Melle Erika DRIVET, M. Franck DROUIN et M. Jean-Philippe POULAT pour l'accueil très chaleureux et toute l'aide apportée à chacun de mes séjours au sein de la société.

Un merci particulier à M. M'hamed BOUTAOUS, qui a accepté d'être intégré à mon projet afin de m'aider à traiter la thématique concernant la thermique. Merci pour tout le temps accordé, et accessoirement pour les souvenirs des péripéties de Salerne.

Merci au Pr. Laurent DAVID pour avoir accepté de présider mon jury ainsi que pour l'accès à l'ESRF de Grenoble et l'aide à l'exploitation des diffractogrammes SAXS. Merci également à M. Cyrille ROCHAS pour l'aide lors des études SAXS effectuées sur la ligne d'essai D2AM de l'ESRF de Grenoble.

Merci à M. Pierre ALCOUFFE et au Centre Technologique des Microstructures de l'Université Claude Bernard – Lyon 1 pour la microscopie MET et AFM.

Je citerai de même M. François NOEL d'INSACAST pour le prêt de la caméra thermique, le Pr. Patrick GERMAIN pour l'accès au calorimètre adiabatique, M. Paulo FERREIRA et le LIM de l'ENSAM Paris Tech' pour les essais dynamiques sur machine MTS.

Au quotidien au laboratoire, merci aux techniciens M. Hervé PERIER-CAMBY et M. Gilbert MARTIGNAGO pour les coups de main dans les montages de manipes et aux secrétaires Melle Mallaouia BENGOUA et Mmes Corinne RATON BENOIT, Elena DELGADO et Isabelle POLO pour l'aide dans toutes les démarches administratives.

Merci à M. Geoffroy CAMMAGE pour l'aide apportée dans l'étude des matériaux en traction cyclique.

Merci à Mme Anne BAUDOIN pour son aide, même si les expériences de RMN du Solide par diffusion de spin n'ont finalement pas abouties.

Je remercie les Pr. Lucien LAIARINANDRASANA et Roland SEGUELA d'avoir accepté de rapporter mon travail et les membres du jury, Ingo ALIG et Joshua OTAIGBE, pour avoir manifesté, par leur présence, leur intérêt pour ce travail.

Enfin, pour l'ambiance générale au laboratoire, les nombreux moments passés ensemble, à parler sciences ou pas, merci aux permanents, post-doctorants, doctorants et étudiants de PPF de 5-SGM qui m'ont été proches.

*«On peut toujours plus que ce que l'on croit pouvoir.»
Joseph Kessel*

Résumé :

Deux formulations polyuréthane segmenté, PP et Adilithe VIII[®], ainsi que leurs segments souples et rigides modèles, ont été synthétisées par coulée basse pression. Dans la formulation PP, les segments rigides (SR) sont répartis en une partie dissoute dans la matrice souple, une partie sous forme de nodules amorphes et le reste sous forme de lamelles elles-mêmes organisées sous forme de sphérolites. Il existe un gradient de morphologie radial dans les cylindres de diamètre 39 mm de la formulation PP, lié à l'exothermie de réaction lors de la mise en œuvre. La formulation Adilithe VIII[®] ne présente pas de gradient de morphologie et montre une bonne séparation de phase.

La microstructure et les propriétés de la formulation PP ont été suivies pendant plusieurs semaines après la mise en œuvre et la cuisson. Au cours de cette période de maturation, l'hydrolyse des fonctions NCO libres pour produire des liaisons urée aux bords des nodules amorphes et des lamelles organisées est à l'origine de l'augmentation du module.

En traction comme en compression statiques uniaxiales, les deux formulations ont des comportements très différents. PP a un comportement viscoélastique et met en évidence un effet Müllins très clair. Par contre, Adilithe VIII[®] a, au-delà d'une certaine contrainte, un comportement viscoélastoplastique. Ce comportement limite la gamme d'utilisation en contrainte de ce matériau, en statique comme en dynamique.

Le caractère viscoélastique des formulations polyuréthane étudiées mène à la dissipation d'une partie du travail mécanique fourni au système lors d'un essai mécanique dynamique. Tout ou partie de ce travail dissipé est converti sous forme de chaleur et conduit à l'autoéchauffement de l'échantillon lors de l'essai. L'essai de fatigue thermomécanique a pour conséquence un micromélange de phases. Au-delà de la Tg des SR, une partie des nodules amorphes se dissout dans la matrice, ce qui a pour conséquence une baisse du module.

Après détermination de tous les échanges thermiques entrant en jeu dans le système, nous avons modélisé avec un bon accord avec l'expérience et sans paramètre ajustable les refroidissements dans l'air d'échantillons de différentes dimensions. La prise en compte d'une résistance thermique de contact entre les plots et les mors en acier a permis de modéliser également les refroidissements d'échantillons entre les mors de fatigue. L'utilisation d'un terme source, relié aux propriétés mécaniques du matériau (complaisance de perte), dans le logiciel de calculs par éléments finis permet de simuler l'autoéchauffement sous contrainte des formulations. La non-stabilisation thermique peut également être simulée avec une équation unique.

Mots-clefs :

Polyuréthane ; maturation ; Fatigue thermomécanique ; SAXS ; Modélisation thermique

Thermomechanical fatigue of polyurethane elastomers: experimental characterization of microstructure evolutions and modelling of thermal transfers

Abstract :

Two segmented polyurethane formulations, PP and Adilite VIII[®], and their soft and rigid models segments, have been synthesized by low pressure casting. For PP materials, hard segments (HS) are partly dissolved in the soft matrix. Part of the HS forms amorphous nodules and the rest forms organized lamellas, which are structured in shape of spherulites. A radial gradient of morphology is present in the 39 mm-diameter PP cylindrical specimen, due to the exothermal reaction during processing. Adilite VIII[®] materials don't show any gradient of morphology and a good phase separation.

The microstructure and properties of the PP formulation were followed for several weeks after casting and curing. During this ageing period, the hydrolysis of free NCO functions, which produce urea linkages at the border of soft matrix with amorphous nodules and organized lamellae, is held responsible for the modulus increase.

Tensile and compressive static testing shows that both formulations have very different behaviours. PP has a viscoelastic behaviour and reveals a clear Müllins effect. Adilite VIII[®] has, beyond a certain stress, a viscoelastoplastic behaviour. This behavior limits the range of use of this material, in both static as dynamic modes.

The viscoelastic behaviour of polyurethane formulations leads to a dissipation of the supplied mechanical work during a dynamic mechanical test. Part of this dissipated work is converted into heat and leads to a self-heating of the sample during the test. The consequence of the thermomechanical fatigue test is a phase mixing. Beyond the T_g of the HS, some amorphous nodules dissolves in the soft matrix, which results in a decrease of the modulus.

After determination of all types of heat transfers that take place in the system, we modelled with a good agreement, and without any adjustable parameter, experimental coolings of samples of different sizes. The contact between samples and steel grips was modelled by a thermal contact resistance. This enables to model the cooling of samples between the grips. The self-heating of the materials under dynamical loading is then modelled, via a finite element software, by defining a heat source related to the mechanical properties of the material (loss compliance). Thermal non-stabilization can also be simulated, with use of a single equation.

Keywords :

Polyurethane ; maturation ; thermomechanical fatigue ; SAXS ; Thermal modelling

<u>Sommaire :</u>		Pages
INTRODUCTION GENERALE		1
CHAPITRE I GENERALITES ET SYNTHESE DES MATERIAUX POLYURETHANE		3
I.1 Généralités sur les structures des polyuréthanes et les réactions mises en jeu		5
I.1.1 Généralités sur la morphologie des polyuréthanes		5
I.1.2 Généralités sur les réactions impliquant des isocyanates		6
I.2 Principales méthodes de préparation		8
I.2.1 Principaux composés de base		8
I.2.1.1 Les isocyanates		8
I.2.1.2 Les polyols		9
I.2.1.3 Les allongeurs de chaînes et les réticulants		10
I.2.2 Différents types de PU		10
I.2.3 Voies de synthèse des polyuréthanes		11
I.2.3.1 Le procédé en une étape : « one shot »		11
I.2.3.2 Utilisation d'un prépolymère		12
I.2.3.3 Utilisation d'un procédé intermédiaire : 'quasi deux étapes'		13
I.2.3.4 Influence du cycle thermique sur la structure pour les procédés en masse		14
I.3 Microstructure des polyuréthanes		15
I.4 Formulations et mises en œuvre des matériaux SPU étudiés		19
I.4.1 La formulation PP		19
I.4.1.1 Les réactifs		19
I.4.1.2 La synthèse		20
I.4.1.3 Voie de synthèse détaillée et conditions de mise en œuvre		21
I.4.1.4 Synthèse de matériaux modèles de la formulation PP		22
I.4.2 La formulation Adilithe VIII®		23
I.4.2.1 Les constituants de base du polymère		23
I.4.2.2 La synthèse et les conditions de mise en œuvre		23
I.4.2.3 Synthèse de matériaux modèles de l'Adilithe VIII®		24
Conclusions du chapitre I		25
Références bibliographiques du chapitre I		26
CHAPITRE II BIBLIOGRAPHIE SUR LA FATIGUE DES MATERIAUX POLYURETHANE ET MISE AU POINT D'UN ESSAI DE FATIGUE THERMOMECHANIQUE		29
II.1 Généralités sur les phénomènes de fatigue		31
II.1.1 Définition de la fatigue d'un matériau		31
II.1.2 Définition des modes de rupture		33
II.1.3 Comportement thermomécanique des polymères en fatigue		33
II.1.3.1 Bilan énergétique		33
II.1.3.2 Equilibres thermiques et phénomènes d'échauffement		37
II.1.3.3 Évolution de la température du matériau lors d'un essai de fatigue		38
II.1.3.4 Principaux paramètres influant sur le passage d'un équilibre stable à instable		39
II.1.4 Phénomènes responsables de la rupture en fatigue		43
II.1.5 Modification des structures et des propriétés lors des essais de fatigue		44
II.1.5.1 Fatigue mécanique (à température constante)		44
II.1.5.2 Fatigue thermomécanique		50
II.1.6 Modélisation des échanges thermiques lors des essais de fatigue thermomécanique		54

II.2	Mise au point de l'essai de fatigue thermomécanique	55
II.2.1	Description du dispositif de fatigue en compression	55
II.2.2	Définition des conditions d'essai du test standard	55
II.2.2.1	Définition des paramètres de l'essai standard	55
II.2.2.2	Gradients thermiques expérimentaux	57
II.2.2.3	Évolution des paramètres mécaniques au cours d'un essai de fatigue thermomécanique standard	60
II.2.3	Essais à chargement progressif SILT	64
Conclusions du chapitre II		65
Références bibliographiques du chapitre II		66
CHAPITRE III	CARACTERISATION DES MATERIAUX POLYURETHANE MATURES	71
III.1	Caractérisation structurale	73
III.1.1	La formulation PP	73
III.1.1.1	Caractérisation structurale d'une plaque coulée dans un moule à 130°C	73
III.1.1.2	Comparaison entre une plaque et un cylindre, coulés dans des moules à 130°C.	98
III.1.1.3	Influence de la température des moules sur la morphologie de la formulation PP	103
III.1.1.4	Répétabilité des formulations PP	109
III.1.2	La formulation Adilith VIII®	110
III.1.2.1	Caractérisation d'une plaque	110
III.1.2.2	Comparaison entre une plaque et un plot	113
III.2	Comportement mécanique statique des formulations étudiées	115
III.2.1	Bibliographie sur l'évolution de la structure et des propriétés des formulations PU segmenté lors d'une sollicitation statique	115
III.2.1.1	Effet Müllins en traction	115
III.2.1.2	Effet Müllins en compression	122
III.2.2	Comportement mécanique statique de la formulation PP	123
III.2.2.1	Comportement en traction uniaxiale sur plaque	123
III.2.2.2	Comportement en compression uniaxiale sur plot	127
III.2.2.3	Fluage en compression, à froid et à chaud	129
III.2.3	Comparaison avec le comportement mécanique statique de la formulation Adilith VIII®	130
III.2.3.1	Comportement en traction uniaxiale sur plaque	130
III.2.3.2	Comportement en compression uniaxiale sur plot	131
III.3	Caractérisation thermophysique des formulations SPU étudiées	133
III.3.1	Propriétés thermophysiques intrinsèques	133
III.3.1.1	La diffusivité thermique $\alpha(T)$	133
III.3.1.2	La masse volumique $\rho(T)$	134
III.3.1.3	La conductivité thermique $\lambda(T)$	134
III.3.1.4	La chaleur spécifique $C_p(T)$	136
III.3.1.5	Bilan	137
III.3.2	Refroidissements de plots dans l'air	138
III.3.2.1	Transferts thermiques	138
III.3.2.2	Expériences	141
III.3.2.3	Modélisation	142
III.3.3	Refroidissements de plots entre les mors	146
III.3.3.1	Résistance thermique de contact	147
III.3.3.2	Expériences	148
III.3.3.3	Modélisation	150
Conclusions du chapitre III		153
Références bibliographiques du chapitre III		155

CHAPITRE IV	ÉTUDE DE LA MATURATION DE LA FORMULATION PP	159
IV.1	Rappels bibliographiques sur l'évolution des structures et des propriétés des PU avec le temps	160
IV.2	Suivi de la maturation d'une formulation PP	164
IV.2.1	Évolutions de la microstructure et conséquences sur les propriétés d'une plaque	164
IV.2.2	Évolutions structurales et du comportement en fatigue d'un plot	169
	Conclusions du chapitre IV	172
	Références bibliographiques du chapitre IV	173
CHAPITRE V	ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA FATIGUE THERMOMECHANIQUE ET MODELISATION DES ECHANGES THERMIQUES	175
V.1	Influence de l'essai de fatigue thermomécanique standard sur la morphologie et les propriétés d'un plot de formulation PP	177
V.1.1	Caractérisation des propriétés et du gradient de morphologie d'un plot mature de PP	179
V.1.2	Influence d'un recuit de 3h à 140°C sur la morphologie	180
V.1.3	Influence d'un essai de fatigue mécanique isotherme	183
V.1.4	Influence d'un essai de fatigue thermomécanique standard	185
V.2	Étude de la conversion en chaleur du travail mécanique dissipé à 10 Hz	194
V.2.1	Modélisation des échanges thermiques lors d'un essai de fatigue standard de la formulation PP013 (40% SR) sous 4,0 kN à 10 Hz	194
V.2.1.1	Approximation de la part d'énergie dissipée transformée en chaleur	194
V.2.1.2	Expressions possibles du terme source pour simuler l'autoéchauffement	195
V.2.1.3	Taux de conversion en chaleur du travail mécanique lors d'un essai de fatigue à 10 Hz	202
V.2.2	Comportement en fatigue du matériau souple lors d'un essai sous 2 kN à 10 Hz	203
V.2.3	Sensibilité de la mesure lors des essais de fatigue	207
V.3	Comparaison des comportements à la fatigue thermomécanique en compression des différentes formulations	210
V.3.1	Influence de la fréquence sur le taux de conversion en chaleur de la formulation PP	210
V.3.2	Comparaison en fatigue thermomécanique à force constante des formulations PP, Souple et Adilithe VIII®	212
V.3.3	Essai à chargement progressif sur la formulation Adilithe VIII®	215
	Conclusions du chapitre V	218
	Références bibliographiques du chapitre V	219
CONCLUSION GENERALE		221
ANNEXES		227
Annexe 1	Mise au point de formulations industrielles	227
Annexe 2	Dosage chimique des fonctions NCO d'un prépolymère	231
Annexe 3	Techniques expérimentales	232
Annexe 4	Analyse des images MET pour la quantification des domaines rigides	242
Annexe 5	Description de la prise d'échantillons dans les cylindres	244
Annexe 6	Calculs des coefficients d'échange convectif relatifs aux surfaces planes horizontales et à la couronne verticale	245
Annexe 7	Modélisation thermique du refroidissement dans l'air d'échantillons de la formulation PP de différents volumes	248
Annexe 8	Calcul du taux de conversion en chaleur lors d'essais de fatigue thermomécanique à charge constante réalisés à 27 Hz sur différentes formulations	249
Annexe 9	Influence du volume de l'échantillon de la formulation PP sur le taux de conversion en chaleur lors d'un essai de fatigue thermomécanique à charge constante	251

Abréviations et symboles1) Formulation / Chimie

BDO :	1,4-butane diol
DMSO :	Diméthylsulfoxyde
EG, EO :	Ethylène glycol
HDI :	1,6-hexaméthylène diisocyanate
HMDI :	4,4' (ou 2,4')-méthylènebis(cyclohexyl isocyanate)
HQEE :	Hydroquinone bis(2-hydroxyéthyl)éther
i_{OH} :	Indice d'hydroxyle
\overline{M}_w :	Masse molaire moyenne en masse (en g/mol)
MBOCA :	4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline)
MDI :	4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate)
MP-Diol :	2-méthyl-1,3-propanediol
NDI :	Naphtalène-1,5-diisocyanate
PCL :	Polycaprolactone
PCL2 :	Polycaprolactone difonctionnelle de masse 2000 g/mol
PCL3 :	Polycaprolactone trifonctionnelle de masse 2000 g/mol
PEA :	Polyadipate d'éthylène glycol
PEBA :	Polyéthylène-butylène adipate glycol
PEO :	Polyéthylène glycol
PPDI :	1,4-diisocyanatobenzène / Paraphénylène diisocyanate
PPO :	Polypropylène glycol
PTMO :	Poly(oxytétraméthylène)
PU :	Polyuréthane
RIM :	<i>Reaction Injection Moulding</i>
SPU :	Polyurethane segmenté
TDI :	Toluène diisocyanate
THF :	Tétrahydrofurane
TMP :	Triméthylol propane
TPU :	Polyuréthane thermoplastique

2) Caractérisation mécanique

D :	Diamètre du plot (m)
E' , E'' , E_{dyn} :	modules élastique, de perte et dynamique en fatigue (MPa)
$E_{100\%}$:	Module sécant à 100% de déformation (MPa)
$\overline{E}_{10\%}$:	Module moyen sur les premiers 10% de déformation (MPa)
f :	fréquence de l'essai de fatigue
F :	force (N)
F_0 :	force maximale de l'essai (N)
J' , J'' :	complaisances élastique, de perte (MPa^{-1})
L_0 :	longueur ou hauteur nominale (m)
ΔL :	déplacement (m)
R :	rapport de contrainte : $\sigma_{min} / \sigma_{max}$; $-1 \leq R \leq 1$
S :	section du plot (m^2)
SLT (Single Load Test) :	Essai de fatigue à force définie
SILT (Stepwise Increasing Load Test) :	Essai de fatigue à chargement progressif par palier
SIST (Stepwise Increasing Strain Test) :	Essai de fatigue à déformation progressive par palier
V :	volume du plot (m^3)
W :	travail total par cycle
W' :	travail élastique par cycle
W'' :	travail dissipé par cycle
δ :	angle de perte ($^\circ$)
ε :	déformation (%)
ε_n :	déformation nominale (%)
λ :	rapport d'allongement : L/L_0 .
σ :	contrainte (MPa)
$\sigma_{max} = \sigma_0$, σ_{min} et σ_m :	contrainte maximale, minimale et moyenne de l'essai de fatigue
$\Delta\sigma$:	gamme de contrainte : $\sigma_{max} - \sigma_{min}$
σ_a :	amplitude de contrainte : $(\sigma_{max} - \sigma_{min})/2$

3) Caractérisation structurale

AFM : Microscopie à force atomique.
 DMA/DMTA : Spectroscopie mécanique dynamique
 DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage
 DR : domaines rigides
 I_c : intensité diffusée
 SR/SS : Segments Rigides et Segments Souples
 T_{recuit} : Température de recuit après mise en œuvre.
 T_g : Température de transition vitreuse (°C)
 T_{gSS} : Température de transition vitreuse de la phase souple (°C)
 ΔC_{pSS} : Variation de capacité calorifique associée à la T_{gSS} (J/g/K)
 T_{gSR} : Température de transition vitreuse des domaines rigides amorphes (°C)
 T_{m1} : Température de (pseudo-)fusion du 1^{er} endotherme (°C)
 T_{m2} : Température de (pseudo-)fusion du 2nd endotherme (°C)
 T_r : Phénomène large de « réorganisation » (°C)
 ΔH_{m1} : Enthalpie de (pseudo-)fusion du 1^{er} endotherme (J/g)
 ΔH_{m2} : Enthalpie de (pseudo-)fusion du 2nd endotherme (J/g)
 ΔH_{m1+2} : Enthalpie totale de (pseudo-)fusion (J/g)
 $T_{g100\%SS}$: Température de transition vitreuse du matériau souple, synthétisé en masse (°C)
 $T_{g100\%SR\ THF}$: Température de transition vitreuse du matériau rigide synthétisé dans le THF (°C)
 $T_{g100\%SR\ Masse}$: Température de transition vitreuse du matériau rigide synthétisé en masse (°C)
 x_R : Fraction massique de SR dissous dans la matrice souple (%)
 x_S : Fraction massique de SS dans la matrice souple (%)
 T_{MMT}, T_{ODT} : Température de la transition de micromélange de phase ou transition Ordre-Désordre
 $T\alpha$: Température du maximum du pic d'amortissement (°C)
 $T'r$: Température de « réorganisation », mesuré au point d'inflexion de la perte de module (°C)
 T_m : Température de fusion, mesurée au maximum de E'' (°C)
 $\tan\delta$: amortissement E''/E' (sans unité)
 MET : Microscopie électronique à transmission
 SAXS : Diffusion des Rayons X aux petits angles
 WAXS, WAXD : Diffusion des Rayons X aux grands angles, en transmission et en réflexion
 q : vecteur de diffusion (Å^{-1})
 λ : longueur d'onde incidente (Å)
 2θ : angle de diffusion (°)
 d_1^B : Distance de corrélation caractéristique des empilements lamellaires, représentation en $I_c \cdot q^2$ (Å)
 d_2^B : Distance caractéristique dans les phases nodulaires, représentation en $I_c \cdot q^2$ (Å)
 $P(q)$: Facteur de forme du modèle de Beaucage
 R_g : Rayon de giration des particules sphériques diffusantes dans le modèle de Guinier (Å)
 d_2 : Distance caractéristique dans les phases nodulaires dans le modèle de Beaucage (Å)
 G : Préfacteur de Guinier
 B : Préfacteur spécifique au type de loi puissance aux q élevés
 P : Exposant de la loi de Porod
 $erf(X)$: Fonction erreur : double de l'intégrale de la distribution Gaussienne, moyenne 0 et variance $\frac{1}{2}$.
 $S(q)$: Facteur de structure du modèle de Beaucage
 ΦS : domaines souples ou phase souple
 k : Degré de corrélation ($0 < k < 6$) dans le modèle de Beaucage
 $\theta(q)$: Facteur de forme pour des interactions sphériques corrélées sur une distance moyenne d_2
 $\gamma_1(r)$: Fonction d'autocorrélation 1-D des empilements lamellaires.
 Q : Invariant permettant de normaliser la fonction à $\gamma_1(0) = 1$
 Lp : longue période, déterminée au maximum de $\gamma_1(r)$ (Å)
 α' : Valeur minimum de $\gamma_1(r)$
 Φ_1 : Proportion de phase minoritaire en utilisant la valeur de α (%)
 $\bar{\eta}^2$: Degré de microséparation de phases.
 ρ_S, ρ_R : Densités électroniques de la phase souple et des domaines rigides respectivement
 Φ_S, Φ_R : Fractions volumiques de la phase souple et des domaines rigides respectivement
 SEC : Chromatographie d'Exclusion Stérique

4) Caractérisation thermophysique

C_p : capacité calorifique à pression constante ou chaleur spécifique (J/kg.K)

$g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$: Accélération de la pesanteur

Gr : Nombre de *Grashof*

h_{ray} , h'_{ray} : coefficient de transfert thermique par rayonnement, respectivement du matériau polyuréthane et des mors d'acier ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

h_{hor} , h'_{hor} : coefficient de transfert thermique par convection naturelle sur les surfaces planes horizontales, respectivement du matériau polyuréthane et des mors d'acier ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

h_{ver} , h'_{ver} : coefficient de transfert thermique par convection naturelle sur la couronne verticale, respectivement du matériau polyuréthane et des mors d'acier ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

h_{RTC} : conductance du contact entre le matériau polyuréthane et les mors d'acier ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

Nu : Nombre de *Nusselt*

Pr : Nombre de *Prandtl*

Q^+ : chaleur générée par hystérésis

Q^- : échanges thermiques avec le milieu ambiant = $\alpha' (T - T_a)$ (sur un cycle)

$Ra = Gr.Pr$: Nombre de *Rayleigh*

S' : Surface de l'échantillon (m^2)

TC : Thermocouple

T_k et T^*_k : plage de température dans laquelle l'échantillon ne peut se stabiliser

T_{stab} : température de stabilisation à cœur dans le cadre d'un essai de fatigue thermomécanique.

T_s : Température de surface du matériau ($^{\circ}\text{C}$)

T_{∞} : Température extérieure ($^{\circ}\text{C}$)

T_m : Température moyenne de l'air ambiant pendant l'essai de refroidissement. (K)

ΔT : autoéchauffement en fatigue ($^{\circ}\text{C}$)

α_L : coefficient de dilatation thermique linéaire du matériau ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)

α : diffusivité thermique du matériau (m^2/s)

\mathcal{E}' : Émissivité qui est de 1 pour un corps noir et 0,95 pour un matériau polyuréthane

Φ_{ray} : flux de chaleur émis par rayonnement par un corps gris

λ : conductivité thermique (W/m.K)

ρ : masse volumique (kg/m^3)

$\sigma' = 5,6703.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$: Constante de *Stefan-Boltzmann*

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des polyuréthanes reste relativement simple dans le cas de PU segmentés. Elle associe un polyol avec un isocyanate et un allongeur de chaînes ou un réticulant, pour former un élastomère solide. La combinaison de ces trois composants permet d'obtenir une gamme très étendue de structures et de propriétés.

L'amélioration des propriétés d'un matériau passe par la connaissance du matériau en lui-même. La **première partie** de ce travail rassemblera des résultats issus d'une recherche bibliographique sur la synthèse des polyuréthanes : généralités sur l'organisation et la morphologie des différents types de PU, description de la réaction isocyanate-alcool et des principales méthodes de préparation sans solvant. La synthèse des deux types de formulations étudiées dans ce travail sera ensuite décrite, du point de vue des constituants et des procédés de mise en œuvre choisis.

Les matériaux polyuréthane sont utilisés pour leur caractère élastomère alliant une bonne résistance aux solvants et à l'abrasion. Dans le cas de cette étude, les matériaux qui seront étudiés sont destinés à des applications en fatigue en compression. La **deuxième partie** consistera à rassembler des résultats bibliographiques sur la fatigue des matériaux polymères et en particulier des polyuréthanes et à décrire la mise en œuvre un point de deux types d'essais de fatigue thermomécanique permettant de les caractériser.

La **troisième partie** abordera la caractérisation des matériaux polyuréthane synthétisés, matures, selon trois différentes directions :

- la structuration. La morphologie des deux formulations sera décrite, et ce pour différentes géométries d'échantillons.
- les propriétés mécaniques statiques : le comportement en traction et en compression uniaxiale des deux formulations.
- les propriétés thermophysiques. Les propriétés thermiques des formulations, ainsi que les échanges thermiques qui ont lieu dans le système, seront déterminés et utilisés dans un logiciel de calcul par éléments finis afin de simuler le refroidissement expérimental d'échantillons dans l'air et entre les mors de fatigue.

Après la coulée du matériau et sa post-réaction, les propriétés des matériaux polyuréthane varient dans le temps. La **quatrième partie** permettra d'analyser et de comprendre les changements de morphologies qui se produisent au cours de cette période, dite de maturation du matériau, à température ambiante. Ces modifications structurales ont des conséquences sur la morphologie, les propriétés mécaniques ainsi que sur le comportement en fatigue thermomécanique des matériaux polyuréthane segmenté.

La **cinquième partie** sera consacrée à l'étude expérimentale de la fatigue thermomécanique ainsi qu'à la modélisation de l'autoéchauffement qui en résulte. La sollicitation mécanique subie par l'échantillon mène à l'autoéchauffement sous contrainte de celui-ci et à l'apparition de gradients thermiques. Les changements morphologiques et de propriétés seront étudiés, avec pour objectif de séparer l'effet de la température de l'effet de la sollicitation mécanique. De plus, l'utilisation d'un logiciel de calcul par éléments finis aura pour but de simuler l'autoéchauffement de l'échantillon sous contrainte dynamique et de déterminer le taux de transformation du travail dissipé sous forme de chaleur.

Chapitre I GENERALITES ET SYNTHESE DES MATERIAUX POLYURETHANE

La compréhension du comportement sous sollicitation cyclique des matériaux polyuréthane passe par une étude plus générale du matériau en lui-même (composition chimique, architecture macromoléculaire, morphologie à l'échelle micro- et nanométrique).

Dans ce chapitre seront présentés un certain nombre de généralités issues de la bibliographie, concernant la synthèse et la microstructure des matériaux polyuréthane, les réactifs et les procédés de mise en œuvre utilisés dans ce travail.

Les réactifs, ainsi que les voies de synthèse des deux formulations étudiées, seront ensuite décrits. La caractérisation de ces matériaux fera l'objet du **Chapitre III**.

Le plan détaillé que nous allons suivre est détaillé à la page suivante.

	Pages
I.1 Généralités sur les structures des polyuréthanes et les réactions mises en jeu.....	5
I.1.1 Généralités sur la morphologie des polyuréthanes	5
I.1.2 Généralités sur les réactions impliquant des isocyanates	6
I.2 Principales méthodes de préparation	8
I.2.1 Principaux composés de base	8
I.2.1.1 Les isocyanates	8
I.2.1.2 Les polyols.....	9
I.2.1.3 Les allongeurs de chaînes et les réticulants	10
I.2.2 Différents types de PU	10
I.2.3 Voies de synthèse des polyuréthanes	11
I.2.3.1 Le procédé en une étape : « one shot »	11
I.2.3.2 Utilisation d'un prépolymère	12
I.2.3.3 Utilisation d'un procédé intermédiaire : 'quasi deux étapes'	13
I.2.3.4 Influence du cycle thermique sur la structure pour les procédés en masse	14
I.2.3.4.1 Influence de l'exothermie lors de la synthèse de PU	14
I.2.3.4.2 Influence d'une post-réaction immédiate ou différée.....	14
I.3 Microstructure des polyuréthanes.....	15
I.4 Formulations et mises en œuvre des matériaux SPU étudiés	19
I.4.1 La formulation PP	19
I.4.1.1 Les réactifs.....	19
I.4.1.2 La synthèse	20
I.4.1.3 Voie de synthèse détaillée et conditions de mise en œuvre	21
I.4.1.4 Synthèse de matériaux modèles de la formulation PP	22
I.4.2 La formulation Adilithe VIII®	23
I.4.2.1 Les constituants de base du polymère.....	23
I.4.2.2 La synthèse et les conditions de mise en œuvre.....	23
I.4.2.3 Synthèse de matériaux modèles de l'Adilithe VIII®	24
Conclusions du chapitre I.....	25
Références bibliographiques du chapitre I.....	26

I.1 Généralités sur les structures des polyuréthanes et les réactions mises en jeu

I.1.1 Généralités sur la morphologie des polyuréthanes

Les polyuréthanes (PU) occupent une place à part dans l'industrie des matières plastiques en raison de leur grande diversité :

- diversité de structure : ils peuvent être linéaires, segmentés (ce sont les thermoplastiques) ou réticulés ;
- diversité de composition chimique : outre les groupements uréthane, ces polymères contiennent en quantité parfois importante des groupes ester, éther, urée, biuret, allophanate, etc...

Grâce à cette diversité, il est possible de préparer toute une gamme de polymères aux propriétés très différentes touchant de nombreuses industries (caoutchouc, peintures et vernis, matières plastiques) et pouvant être mis en œuvre par les principaux procédés pour les matières synthétiques ou par des procédés spécifiquement adaptés comme la technique R.I.M. (Reaction Injection Moulding).

Les polyuréthanes (segmentés, linéaires ou réticulés) (SPU) sont généralement préparés à partir de trois composants :

- un polyol
- un polyisocyanate
- un allongeur de chaînes diol de faible masse ou un réticulant triol de faible masse.

Diverses transitions thermiques peuvent être mises en évidence dans les PU et proviennent de l'incompatibilité thermodynamique entre les segments souples (le polyol) et les segments rigides (formés du polyisocyanate et de l'allongeur de chaînes et/ou du réticulant) qui constituent ces matériaux. Les blocs souples et rigides étant liés chimiquement, l'immiscibilité conduit à une microséparation de phases et à la formation de domaines riches en segments rigides. Ces domaines rigides sont généralement dispersés dans une matrice riche en segments souples à l'état caoutchoutique et peuvent s'organiser et éventuellement cristalliser. C'est ce phénomène, associé à une température de transition vitreuse de la phase souple inférieure à la température ambiante, qui confère leur nature élastomère à ces polyuréthanes. Si tous les réactifs sont linéaires, ces matériaux sont appelés polyuréthanes thermoplastiques (TPU). Si un réactif est trifonctionnel et en quantité suffisante, le matériau formé n'est plus linéaire mais devient un réseau covalent.

La microséparation de phases conduit à des hétérogénéités de tailles différentes. La taille des domaines de la phase minoritaire est de l'ordre de 10 nm. Les PU possèdent donc une morphologie très complexe du fait de la distribution de taille des blocs souples et rigides, et de la composition variable des domaines.

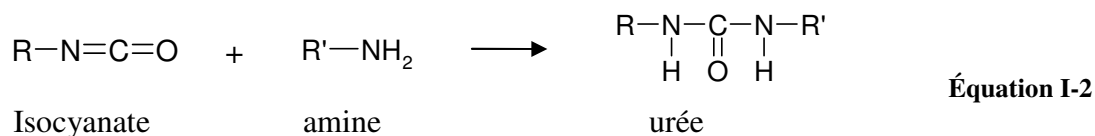
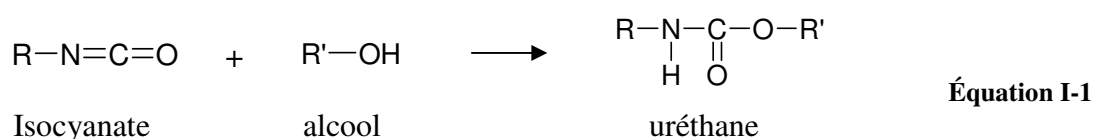
Il semble par conséquent évident que les propriétés physiques des PU ne seront pas seulement déterminées par la structure chimique des constituants (la formulation), mais aussi par le degré de séparation de phases entre les domaines rigides et souples, dépendant également de la thermique et de la cinétique. Ces deux paramètres sont bien étroitement liés et un changement de la structure chimique modifie inexorablement le degré de miscibilité des phases.

I.1.2 Généralités sur les réactions impliquant des isocyanates

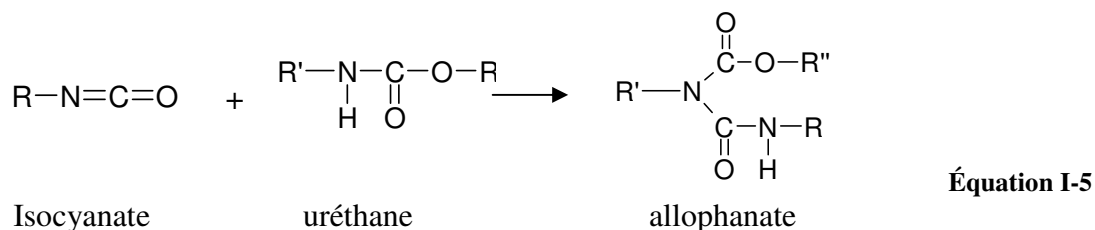
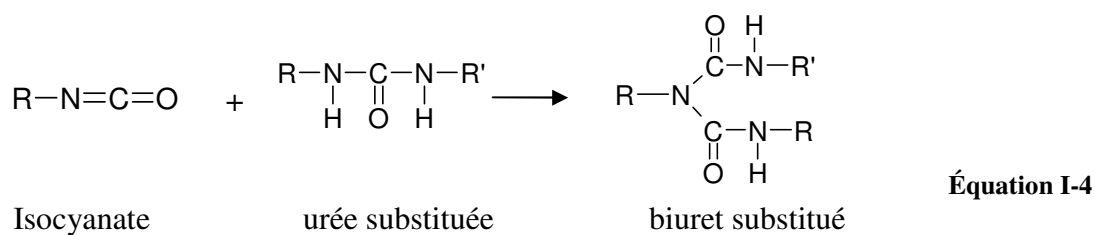
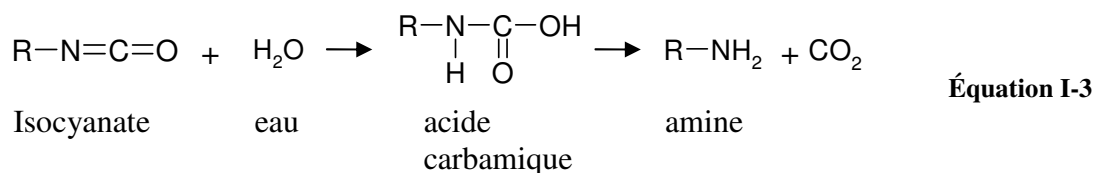
Les matériaux polyuréthane sont issus de la réaction de polycondensation entre un composé de type alcool et un isocyanate.

- Réactions principales :

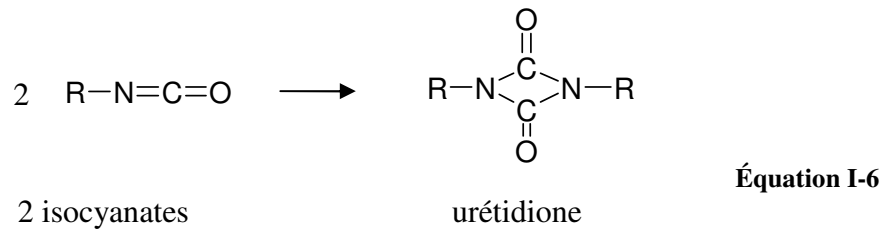
Les réactions chimiques ayant lieu dans les matériaux polyuréthane peuvent être représentées simplement par les équations suivantes [SAU-62] :



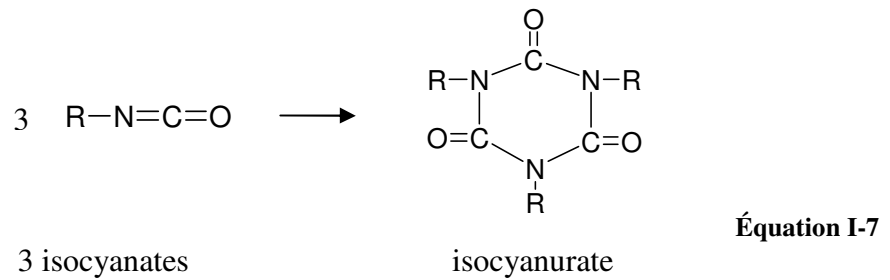
- Réactions secondaires :



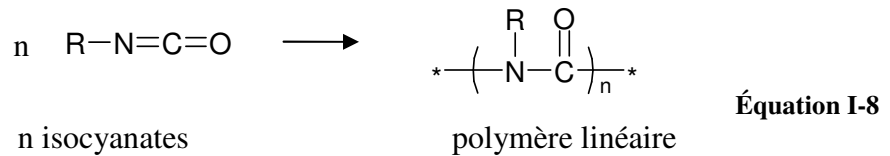
* Dimérisation :



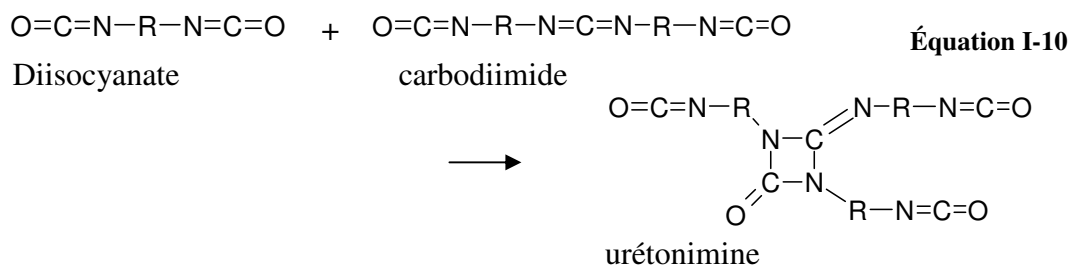
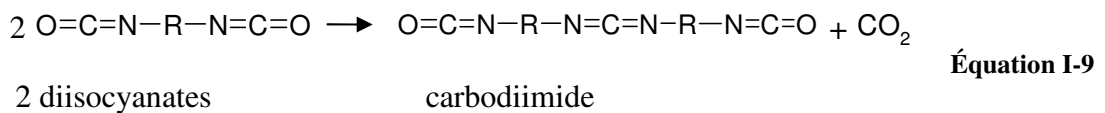
* Trimérisation :



* Polymérisation :



* Formation d'urétonimine :



La première réaction (**Équation I-1**) est la réaction principale et la seule souhaitée dans la synthèse des polyuréthanes. Elle a lieu entre le diisocyanate et le polyol, ou le diol allongeur de chaînes, pour des températures comprises entre 50 et 100°C. Cette réaction est réversible au-delà de 170-220°C selon les structures. [CAM-82] [YAN-86]

Sous certaines conditions, des réactions secondaires peuvent avoir lieu :

- La formation de fonctions amine en présence d'eau (Équation I-3), qui s'accompagne de dégagement de dioxyde de carbone (CO₂), est utilisée dans le cas des mousses. Le CO₂ joue alors le rôle d'agent d'expansion. Cette réaction est par contre à éviter dans la synthèse de matériaux compacts.

- A température élevée (100-140°C), ou avec un excès d'isocyanate, le groupement isocyanate peut réagir sur les fonctions urée ou uréthane formées précédemment, pour former des biurets substitués ou des allophanates (Équation I-4 et Équation I-5) [ARS-90]. Ces réactions secondaires forment des pontages entre les chaînes macromoléculaires et peuvent être recherchées dans certains cas pour faciliter la mise en œuvre ou améliorer le module au plateau caoutchoutique. Ce dernier est accru par la réticulation obtenue par formation de composés allophanate [LAM-02], [DAS-02], [LAP-05], [LAP-05b]. Les ramifications allophanate ou biuret ne sont pas stables à des températures supérieures à 150°C [GOE-85].

- Les réactions de polymérisation des isocyanates sont favorisées par la présence de catalyseur basique. La dimérisation (Équation I-6) peut avoir lieu à basse température en présence d'amines tertiaires, voire spontanément, et la trimérisation (Équation I-7) se produit à très haute température et/ou en présence de sels alcalins (acétate de potassium ou de calcium). Les nœuds du type isocyanurate sont stables jusqu'à 270°C et peuvent être perçus comme un moyen d'augmenter la résistance aux hautes températures [BAR-86].

- Enfin, la formation de carbodiimide (Équation I-9) et d'urétonimine (Équation I-10) permet, dans le cas de diisocyanates aromatiques cristallins, d'obtenir des mélanges liquides à la température ambiante [GIL-84], mais de fonctionnalité globale supérieure à 2.

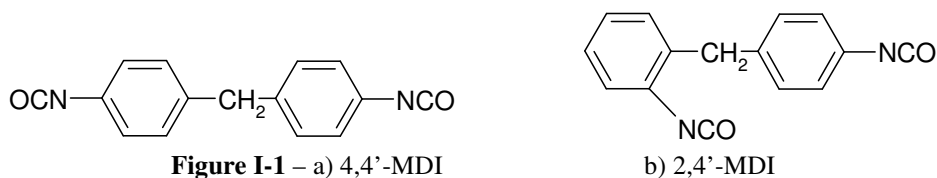
I.2 Principales méthodes de préparation

I.2.1 Principaux composés de base

I.2.1.1 Les isocyanates

Les isocyanates sont des molécules nécessaires à la formation de fonctions uréthane, comme décrite dans l'Équation I-1. Ces molécules peuvent être aromatiques (TDI : Toluène diisocyanate, NDI : Naphtalène-1,5-diisocyanate, MDI : 4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate)...), aliphatiques (HDI : 1,6-hexaméthylène diisocyanate ...) ou cycloaliphatiques (HMDI : 4,4' (ou 2,4')-méthylènebis(cyclohexyl isocyanate)...) de fonctionnalité 2 (on parle de diisocyanate) ou supérieure à 2 (on parle alors de polyisocyanate). Les isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les aliphatiques. Ces derniers sont plus particulièrement utilisés pour des revêtements résistants à la lumière. [OER-94]

La réactivité est également fonction de l'encombrement stérique, qui peut jouer un rôle important. Par exemple, dans le cas du 4,4'-MDI, les deux groupes NCO sont en position para par rapport au groupe méthyle et ont donc la même réactivité (Figure I-1a). Dans le 2,4'-MDI, le second groupe NCO est en position ortho, il est moins réactif car plus proche du groupe méthylène (Figure I-1b). La molécule est asymétrique. La réactivité du groupe NCO le moins réactif peut changer après que le premier ait réagi pendant la formation du polyuréthane.



Le MDI de fonctionnalité 2 a une masse molaire de 250 g/mol, soit 8 fonctions NCO par kilogramme de matière et se présente sous forme solide. Pour chaque isocyanate, on définit un indice NCO, comme étant le produit du nombre de fonctions NCO par kilogramme multiplié par 4,2. Pour le MDI, l'indice NCO est de 33,6.

La température de fusion du 2,4'-MDI est de 36 à 40°C et celle du 4,4'-MDI de 42 à 44°C.

Afin d'apporter une réticulation au sein du matériau et de faciliter les manipulations, il est possible d'utiliser des mélanges de fonctionnalité comprises entre 2,2 et 2,7, qui se présentent sous forme liquide. Des mélanges de MDI de fonctionnalité 2,0 et d'oligomères de fonctionnalité supérieure permettent d'atteindre la fonctionnalité voulue.

1.2.1.2 Les polyols

Les composés contenant plusieurs fonctions hydroxyle par molécule sont, en plus des isocyanates, les constituants essentiels pour la formation de matériaux polyuréthanes. Les polyols de forte masse les plus utilisés appartiennent généralement à deux types principaux : les polyesters et les polyéthers. On trouve plus rarement et pour des applications spécifiques d'autres polyols : polycarbonates, polybutadiènes, polyols dérivés d'acides gras.

Ces oligomères terminés alcool se caractérisent par différents paramètres :

- l'indice d'hydroxyle se définit comme le nombre de moles de fonctions OH par kilogramme multiplié par 56,1 (nombre de mg d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation de l'acide acétique qui se combine par estérification à la totalité des fonctions OH d'un gramme d'oligomère).
- la masse molaire de l'oligomère (entre 500 et 8000 g/mol).
- la fonctionnalité en hydroxyle. Un oligomère terminé par deux fonctions hydroxyle est appelé macroglycol ou macrodiol. Dès que la fonctionnalité est supérieure à 2, on parle de polyol.

Dans le cas de la polycaprolactone PCL (**Tableau I-1**), de fonctionnalité 2 et de masse molaire 2000 g/mol, le nombre de moles de fonctions OH par kilogramme est de 1. L'indice d'hydroxyle est donc de 56,1. Sa température de fusion est de 60°C.

Masse molaire (g/mol)	Fonctionnalité	Indice d'hydroxyle	Nombre de fonctions par kilogramme
1000	2	112,2	2
2000	2	56,1	1
4000	2	28,0	0,5
2000	3	84,1	1,5

Tableau I-1– Caractéristiques théoriques de différents types de polycaprolactone

1.2.1.3 Les allongeurs de chaînes et les réticulants

Les allongeurs de chaînes diol sont des composés aliphatiques (EG : éthylène glycol, BDO : 1,4-butanediol ...) ou aromatiques (HQEE : hydroquinone bis(2-hydroxyéthyl)éther ...) de faible masse molaire (environ 90-250 g/mol) et terminés par deux fonctions OH (Tableau I-2). L'utilisation d'allongeurs diamine conduit à des polyuréthane-urées.

Les réticulants sont des composés de faible masse molaire également, possédant une fonctionnalité supérieure à 2. Le glycérol et le triméthylpropane (TMP) possèdent 3 fonctions OH par molécule.

Nom	Masse molaire (g/mol)	Fonctionnalité	Indice d'hydroxyle	Nombre de mol de fonction par kg
1,4-BDO	90	2	1247	22,2
HQEE	198	2	567	10,1
TMP	134	3	1256	22,4

Tableau I-2 – Caractéristiques de différents allongeurs de chaînes et d'un réticulant

1.2.2 Différents types de PU

Les polyuréthanes peuvent être classifiés selon le type et la fonctionnalité des composés de base.

	Macrodiol	Fonctionnalité de l'isocyanate	Fonctionnalité de l'allongeur de chaînes	Matériau obtenu
a	Oui	2	Pas d'allongeur de chaînes	Segment Souple (TPU de faible Tg)
b	Non	2	2	Segment Rigide (TPU de Tg élevée)
c	Oui	2	2	TPU segmenté linéaire
d		>2	2	PU segmenté réticulé
e	Oui	2	>2	en phase rigide
f	Polyol de fonctionnalité > 2	2	2	PU segmenté réticulé en phase souple
g		>2	2	Réseau
h	Non	2	>2	thermodurcissable (Tg élevée)

Tableau I-3 - Les différents types de matériaux polyuréthane

- Les polyuréthanes linéaires à base de deux composants :

Ils sont synthétisés à base d'un monomère alcool et d'un monomère isocyanate de fonctionnalité égale à 2. A partir d'un macrodiol aliphatique de masse molaire élevée et d'un diisocyanate aliphatique, les chaînes polyuréthane linéaire souples générées auront une faible température de transition vitreuse (Tg) (cas a du Tableau I-3). Par contre, l'utilisation de diols et de diisocyanates aromatiques courts mènera à des chaînes linéaires rigides de Tg élevée (cas b du Tableau I-3).

- les polyuréthanes thermoplastiques segmentés linéaires (cas c du Tableau I-3) :

Ils sont composés de trois composants de fonctionnalité 2 : un macrodiol long, un allongeur de chaînes court et un diisocyanate. Ils peuvent être vus comme des copolymères à blocs dans lesquels le premier bloc est un segment flexible (le macrodiol long) et le second un

segment rigide polaire. Le segment souple (SS) a une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante et assure les propriétés élastomères. Le segment rigide (SR), caractérisé par des groupements uréthane plus ou moins miscibles avec les SS et susceptibles de former des liaisons hydrogène, assure le renforcement mécanique du matériau. Il est constitué de diisocyanate et de l'allongeur de chaînes court. La microséparation de phases est due à la pseudo-cristallinité des microdomaines rigides et/ou à l'immiscibilité thermodynamique entre la chaîne macrodiol et les SR du système.

- les polyuréthanes non-linéaires :

Dès lors qu'un des réactifs a une fonctionnalité supérieure à 2, des réticulations chimiques ont lieu dans le matériau, qui peuvent mener à la formation d'un réseau covalent.

On différencie les cas avec et sans utilisation de polyol.

Sans polyol, l'utilisation d'un isocyanate (**cas g du Tableau I-3**) ou d'un allongeur de chaînes (**cas h du Tableau I-3**) de fonctionnalité supérieure à 2 mène à la formation d'un réseau thermodurcissable, avec une Tg élevée. Pour que l'allongeur de chaînes ait une fonctionnalité légèrement supérieure à 2, on utilise souvent un mélange d'allongeur de chaînes linéaire et de faibles quantités de réticulant.

Avec un macrodiol, la réticulation dans les domaines rigides peut être réalisée par l'utilisation d'un isocyanate (**cas d du Tableau I-3**) ou d'un allongeur de chaînes (**cas e du Tableau I-3**) de fonctionnalité supérieure à 2.

L'utilisation d'un polyol de fonctionnalité supérieure à 2 permet d'avoir une réticulation chimique dans la phase souple (**cas f du Tableau I-3**).

Selon la formulation, les polyuréthanes peuvent être utilisés sous forme de mousses flexibles pour le textile ou l'emballage, de mousses rigides pour l'automobile ou la construction, de solides massiques pour le revêtement de roues ou de rouleaux, la protection de câbles électriques, etc....

I.2.3 Voies de synthèse des polyuréthanes

De nombreuses méthodes de préparation des polyuréthanes ont été développées. Les grandes classes sont définies par le milieu (synthèse sans solvant, en solvant et en dispersion aqueuse) et par la séquence d'ajout des réactifs (procédé en une ou deux étapes). Des catalyseurs sont fréquemment utilisés pour accélérer la réaction de polyaddition.

I.2.3.1 Le procédé en une étape : « one shot »

Pour des raisons de productivité, le procédé consiste souvent à effectuer la réaction en une seule étape. Ce procédé, dit 'one-shot', consiste à mélanger, sans solvant, tous les composants d'une formulation : le polyol, l'allongeur de chaînes, le polyisocyanate et éventuellement les catalyseurs, stabilisants et autres additifs. Ce procédé est principalement utilisé pour la synthèse de réseaux thermodurcissables à deux composants (**cas g et h du Tableau I-3**) et de mousses.

La réaction est très exothermique et peut durer entre 2 et 30 minutes. L'inconvénient principal de ce procédé est que si l'exothermie dépasse la gamme de température 170-210°C,

il y a un risque de dégradation des fonctions uréthane. De plus, pour des PU segmentés à trois composants, la différence de réactivité entre les OH d'un diol court et d'un macrodiol peut entraîner une distribution plus large des masses molaires de SR. La conséquence est une diminution du degré de séparation de phases et donc une altération de certaines propriétés mécaniques. [DIE-87]

I.2.3.2 Utilisation d'un prépolymère

Le procédé avec utilisation d'un prépolymère, également appelé procédé en 2 étapes, fait intervenir une étape intermédiaire dans la synthèse des polyuréthanes. Elle consiste à faire réagir dans un premier temps l'isocyanate (en excès) avec le macrodiol. Lorsque toutes les fonctions OH ont réagi, on introduit l'allongeur de chaînes pour terminer la réaction.

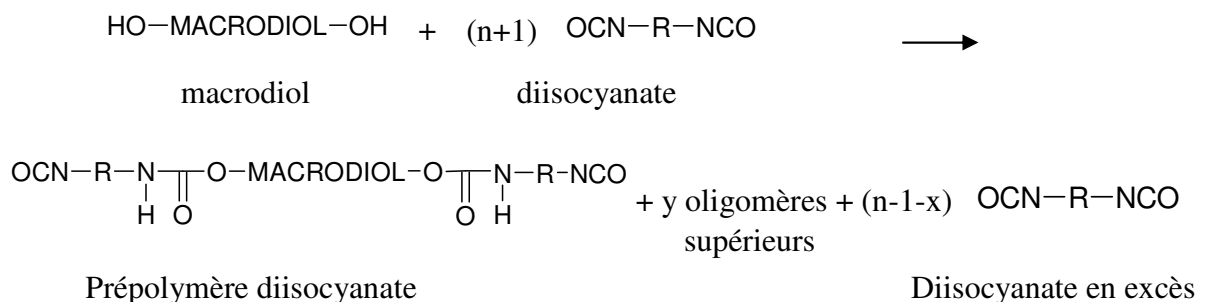
Avec cette méthode, environ la moitié du dégagement de la chaleur de réaction se produit dans la cuve de préparation du prépolymère diisocyanate et l'exothermie peut plus facilement être contrôlée par un refroidissement de cette cuve. [DIE-87]

De nombreux élastomères polyuréthane sont mis en œuvre de cette manière car elle permet la réaction complète des fonctions isocyanate avec les macrodiols polyéther, même de faible réactivité, sans catalyseur. La distribution des masses molaires des segments rigides est moins large, le degré de séparation de phases de la structure segmentée est amélioré. Les propriétés thermiques (température de pseudo-fusion) et mécaniques (module) peuvent donc s'en trouver améliorées.

Dans le cas de la synthèse en deux étapes, les réactions peuvent être décrites comme suit :

1ère étape : Formation du prépolymère

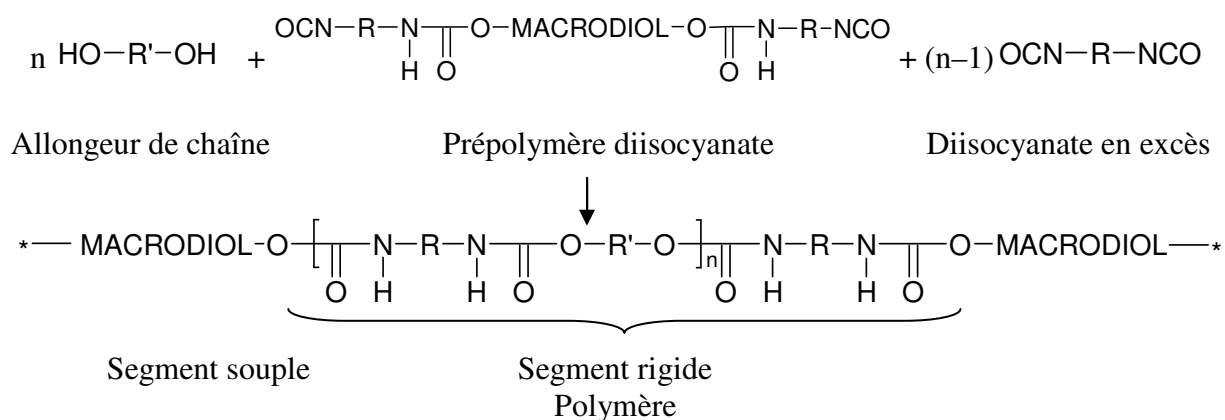
Cette étape s'effectue à partir d'un macroglycol ou macrodiol que l'on fait réagir avec un excès de diisocyanate (n).



Ce que l'on appelle le prépolymère est donc un mélange du polyol de départ, dont les fonctions alcool ont été transformées en fonctions uréthane sous forme d'oligomères simples et supérieurs et de diisocyanate en excès. Le prépolymère est caractérisé par son taux de NCO et par sa distribution de masses molaires. [PEE-76]

2ème étape : Allongement des chaînes

C'est la phase de copolymérisation permettant de passer du mélange réactif au polymère. Si seulement des oligomères simples ont été formés dans l'étape précédente :



Ainsi, on obtient des segments souples (SS) et des segments rigides (SR) alternés. En raison de la présence d'oligomères supérieurs dans le prépolymère, les SS sont constitués de un ou plusieurs motifs macrodiol.

I.2.3.3 Utilisation d'un procédé intermédiaire : 'quasi deux étapes'

Dans un procédé de synthèse utilisant un prépolymère diisocyanate à base de MDI, les principales difficultés sont :

- des rapports de mélange souvent éloignés (volumes très différents, ce qui pose problème pour les machines de mise en œuvre industrielle) ;
- des temps de prise courts ;
- une viscosité élevée du prépolymère.

La formulation d'un prépolymère avec un excès de MDI plus important permet de réduire ces problèmes. Une autre technique consiste donc à élaborer un prépolymère diisocyanate en utilisant moins de polyol que dans un prépolymère traditionnel, puis à combiner le reste du polyol à l'allongeur de chaînes pour finir la réaction lors de la seconde étape. La faible viscosité du prépolymère diisocyanate et le large excès de diisocyanate employé permettent en outre éventuellement l'utilisation d'un polyol ramifié de masse molaire assez importante. On retrouve par contre la nécessité de connaître les réactivités des différentes fonctions OH présentes vis-à-vis des NCO.

Comme le prépolymère diisocyanate renferme un excès important d'isocyanate, l'opération qui conduit au polymère final est une combinaison des procédés en une et deux étapes, d'où l'appellation de procédé de synthèse 'quasi 2 étapes'.

I.2.3.4 Influence du cycle thermique sur la structure pour les procédés en masse

I.2.3.4.1 Influence de l'exothermie lors de la synthèse de PU

Dans le cadre de procédés 2 étapes et 'quasi 2 étapes', le mélange entre le prépolymère et l'allongeur de chaînes génère une exothermie de réaction entre les fonctions NCO et les fonctions OH.

Il est important que la réaction mène à une exothermie de synthèse car celle-ci permet les réarrangements moléculaires malgré une séparation de phase rapide. Une grande partie de la réaction a lieu avant la séparation de phase, qui permettra ensuite l'organisation et une éventuelle cristallisation des SR sous forme de nodules rigides [YAN-86].

L'exothermie est d'autant plus forte que le taux de SR est élevé, en effet la concentration de fonctions NCO et OH qui doivent réagir est alors augmentée. Atteindre des températures de l'ordre de 165-170°C permet d'avoir une réaction plus complète. Former des chaînes plus longues permet d'obtenir une structure plus interconnectée. Par contre, au delà de cette température, les fonctions uréthane sont endommagées. Le démoulage de la pièce peut avoir lieu quelques minutes après le pic d'exothermie, lorsque la température de l'échantillon commence à baisser [CHA-82].

I.2.3.4.2 Influence d'une post-réaction immédiate ou différée

Il faut noter qu'un cycle thermique (au dessus de la température de transition vitreuse des segments rigides, 98°C pour MDI-HQEE d'après la littérature [CUV-91] [CUV-92]) d'une quinzaine d'heures *immédiatement* après la coulée permet à la fois à la réaction chimique de se poursuivre grâce à la mobilité des chaînes, mais également aux segments rigides de se réarranger sous une forme plus stable thermodynamiquement (libérant d'éventuelles concentrations de contraintes locales). La résistance aux solvants et le module sont également augmentés, ainsi que la stabilité thermique.

Dans le cas où la post-réaction est retardée de 6h après la coulée [CHO-97], la réaction des OH du macrodiol avec les NCO libres ne se fait pas à température ambiante. Des réactions secondaires des NCO résiduels avec l'humidité de l'air ambiant ont eu lieu durant ces 6 heures, les réactions avec les OH deviennent impossibles pendant la post-réaction et la masse finale du PU sera réduite. En conséquence les propriétés dynamiques sont fortement altérées.

Il est donc fortement conseillé d'effectuer une post-réaction au dessus de la Tg des SR immédiatement après la coulée afin d'obtenir les meilleures propriétés finales.

1.3 Microstructure des polyuréthanes

Les polyuréthanes segmentés peuvent être vus comme des copolymères à blocs avec une alternance de blocs souples et rigides. Les propriétés particulières des polyuréthanes, et par conséquent leurs applications, reposent sur leur capacité à s'organiser à l'échelle nanométrique. Ce phénomène appelé microséparation de phases est provoqué par la non-miscibilité entre les blocs souples et rigides, associé à l'existence d'un lien covalent, qui empêche toute séparation macroscopique.

L'immiscibilité thermodynamique entre les SR et les SS mène en conséquence à la formation de domaines avec un fort taux de SR appelés domaines rigides (DR), tandis que ceux avec un fort taux de SS sont appelés domaines souples ou phase souple (ΦS). Ils sont généralement en-dessous et au dessus de leur température de transition vitreuse respectivement, à la température ambiante. *Cooper et Tobolsky* [COO-66] ont été les premiers à mettre en évidence la microséparation de phases des PUs, qui permet d'obtenir un module du matériau relativement élevé, ainsi qu'un allongement à la rupture important à température ambiante.

Les segments rigides peuvent se trouver sous *différents états* dans les polyuréthanes segmentés, comme représentés sur la **Figure I-2**. Lorsque le PU subit un recuit à basse température après un passage à température élevée, les SR longs et courts sont **exclus** de la phase souple en SS tandis que pour des températures de recuit élevées, seuls les SR longs sont **exclus** alors que les SR les plus courts restent **dissous** dans la phase souple. [KWE-82]

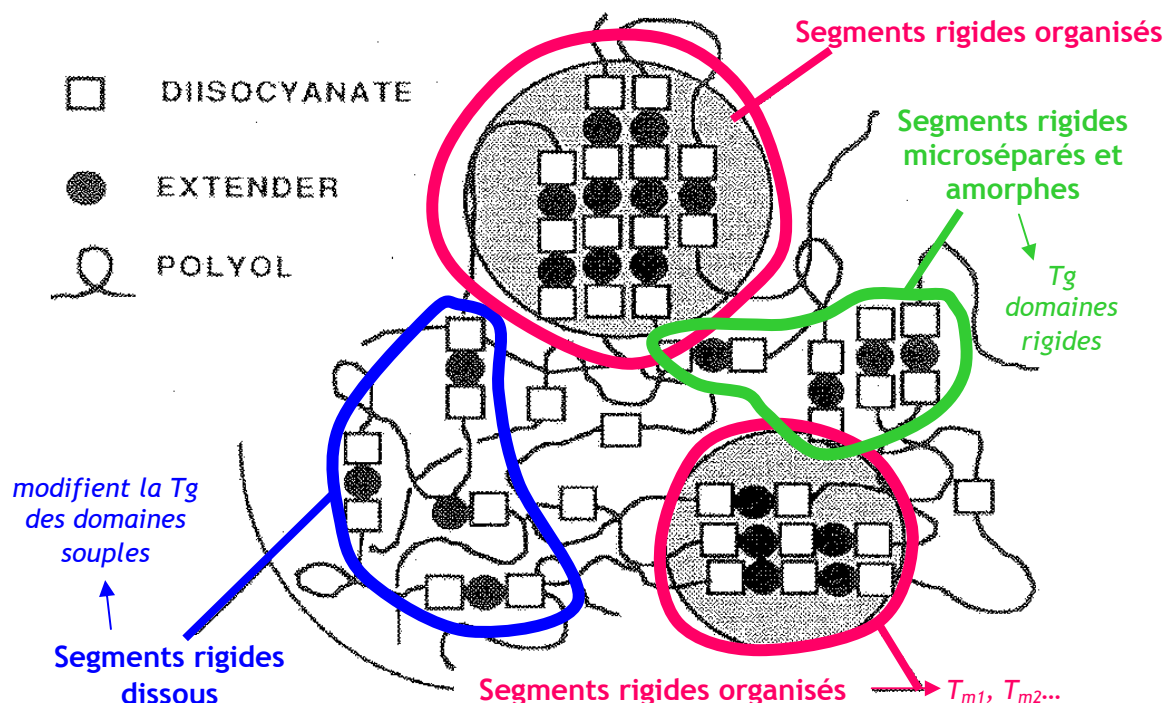


Figure I-2 – Les différents états des segments rigides dans les PU segmentés, d'après [MAC-89]

La présence de **SR dissous** dans la phase souple a pour conséquence une augmentation de la température de transition vitreuse de la phase souple T_{gSS} par rapport à celle de la phase souple pure en DSC.

La présence de **SR microséparés et amorphes** se traduit par une transition vitreuse de ces domaines rigides T_{gSR} . D'éventuels **SR organisés** et éventuellement cristallisés font apparaître des endothermes de fusion ou pseudo-fusion (T_{m1} , T_{m2} , ...).

De nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer ces états et de jouer sur la *miscibilité partielle* des domaines souples et rigides. Lorsque la miscibilité n'est pas nulle entre les phases, une *phase intermédiaire* est obtenue.

La structure des matériaux polyuréthanes segmentés couvre trois échelles : la plus petite est celle de la dimension chaînes-chaînes, de quelques nanomètres, et concerne l'éventuelle cristallinité des SR. L'échelle intermédiaire est celle de la structure microséparée des SR. Il s'agit d'une période d'une dizaine de nanomètres en général et elle dépend de la longueur des blocs. La structure la plus grande concerne les sphérolites (ou lamelles, fibrilles) du matériau cristallisable, qui couvrent des dimensions de quelques microns. [EIS-94]

Leibler [LEI-80] puis *Matsen et Bates* [MAT-96] ont étudié la miscibilité des différents blocs dans les copolymères à blocs. Pour un système initialement ordonné à basse température, au dessus d'une certaine température les phases ne sont plus microséparées et ne présentent plus d'ordre. Le passage d'un état ordonné à un état désordonné, c'est-à-dire que les blocs souples et rigides, initialement non miscibles, deviennent miscibles, est appelé transition ordre-désordre ou transition de micromélange (chauffage) ou de microséparation de phases (refroidissement). Cette transition est réversible. La température de micromélange de phases est définie comme T_{MMT} .

Des auteurs comme *Ryan et al.* [RYA-92] et *Velankar et Cooper* [VEL-98] se demandent s'il est réellement possible de dire que les SPU possèdent une phase ordonnée, c'est-à-dire une phase avec un ordre à longue distance. Si les spectres SAXS mettent en évidence un pic typique d'un copolymère à bloc, ceux-ci ne montrent jamais des pics d'ordre supérieur.

Les SPU diffèrent également des copolymères à blocs puisque la longueur de chaînes des segments peut être variable, en raison du mode de synthèse de ces matériaux. La polymolécularité des segments aura donc pour conséquence des longueurs et un nombre de blocs variables, et donc des transitions élargies. [PEE-76]

Prenant acte du phénomène de microséparation de phases observé dans les PUs, *Camberlin et Pascault* [CAM-83] [CAM-84] déterminent quantitativement le degré de séparation de phases par DSC. L'estimation des segments souples hors des domaines souples est faite par mesures de ΔC_p et l'augmentation de T_{gSS} peut être attribuée à la présence de segments rigides dissous dans la phase souple.

Si le PU est à l'état inhomogène ($T < T_{MMT}$), la température de transition vitreuse de la phase souple T_{gSS} mesurée est supérieure à la T_g de la phase souple pure, et doit être en accord avec la valeur prédite par la relation de *Fox*. La pureté d'une phase peut être calculée en première approximation avec l'Équation I-11.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_s}{T_{g_s}} + \frac{x_h}{T_{g_h}} \quad \text{Équation I-11}$$

avec x_s et x_h : fractions massiques des segments souples et rigides respectivement dans la phase étudiée ($x_s + x_h = 1$).

T_{g_s} , T_{g_h} , T_g les températures (en Kelvin) de transition vitreuse du segment souple pur, du segment rigide pur et de la phase dont on souhaite déterminer la pureté.

Cette mesure permet donc de vérifier l'homogénéité éventuelle du PU. De la même façon, plus la température de transition vitreuse de la phase souple est basse et proche de la T_{g_s} des SS purs, meilleure sera la microséparation de phases, c'est-à-dire que la phase souple contiendra peu de SR dissous.

Toujours à partir d'analyses calorimétriques, souvent couplées avec d'autres techniques, *Koberstein et al.* [LEU-85] [LEU-86] [KOB-86] [KOB-92] [KOB-92b] ont livré une étude très complète des pics endothermiques observés dans les SPU.

Ces transitions ont fait l'objet de nombreuses études, surtout concernant les SR MDI-BDO. Les segments souples sont souvent des poly(oxypropylène) diols (PPO) à fin de chaînes oxyéthylène de masse $\overline{M}_w = 2000$ g/mol. Les thermogrammes de ces matériaux montrent trois endothermes caractéristiques, similaires à ceux observés précédemment par *Cooper et Tobolsky* [COO-66].

Le premier endotherme (T_I) apparaît à une température supérieure de 20°C à 40°C à la température de recuit de l'échantillon. La dépendance au temps de recuit que présente cet endotherme est concordante avec d'autres hypothèses, pour qui cet endotherme est associé à une réorganisation locale dans les microdomaines rigides. Son origine précise demeure mal-définie. *Chen et al.* [CHE-98] sont arrivés à la conclusion que cet endotherme est dû à la relaxation enthalpique des SR amorphes. Dans cette étude, la température de transition vitreuse des SR $T_{g_{SR}}$ est observable et trouvée vers 80°C pour 69 % massiques de SR MDI-BDO.

Pour *Barikani et Hepburn* [BAR-87], cette transition est attribuée à la destruction d'un ordre à courte distance dans les domaines rigides. Elle a été associée, par *Cuvé et al.* [CUV-91], aux mélanges de segments souples et rigides se trouvant aux interfaces entre les 2 phases.

Le second endotherme (T_{II}) est associé à la désorganisation de la structure en microdomaines qui a lieu à la température de transition de micromélange de phases T_{MMT} . Pour un PU avec 50 % massiques de SR MDI-BDO, sa valeur varie entre 185°C et 200°C selon les températures de recuit. Mais il est observé plus bas (de 150 à 160°C) par *Lapprand et al.* [LAP-07] pour un PU PTMO-MDI-BDO à 45% de SR

Le troisième endotherme (T_{III}) provient de la fusion, ou tout au moins la désorganisation, des microdomaines de SR organisés dans le matériau (T_m). Selon les températures de recuit, T_{III} varie entre 210°C et 220°C pour un PU avec 50 % massique de SR MDI-BDO. Sous toutes les conditions de recuit, l'endotherme T_{II} , s'il est observé, a lieu avant T_{III} . Ceci signifie que la miscibilité des SS et des SR a lieu avant la désorganisation des domaines rigides ordonnés pour les PU avec SR MDI-BDO.

La dépendance des endothermes par rapport à la température de recuit peut être classée selon trois comportements dans le cas où $T_{MMT} < T_m$, selon que le recuit ait lieu :

- à une température inférieure à T_{MMT} et à T_m (Figure I-3a)
- à une température supérieure à T_{MMT} et inférieure à T_m (Figure I-3b)
- à une température supérieure à T_m (Figure I-3c)

Pour les températures de recuit supérieures à T_m (Figure I-3c), l'organisation des SR se produit au sein d'une « solution » homogène de SS et de SR. Le taux de phase organisée est alors contrôlé par la cristallisation à partir de cette phase homogène liquide.

Pour une température comprise entre la T_{MMT} et la T_m (Figure I-3b), des microdomaines organisés se trouvent dans une matrice homogène dans laquelle le reste des SR est dissous.

Pour une température inférieure à la T_{MMT} (Figure I-3a), en plus des microdomaines organisés, se trouvent des SR microséparés et sous forme amorphe. Le reste des SR est dissous de manière homogène dans la matrice souple.

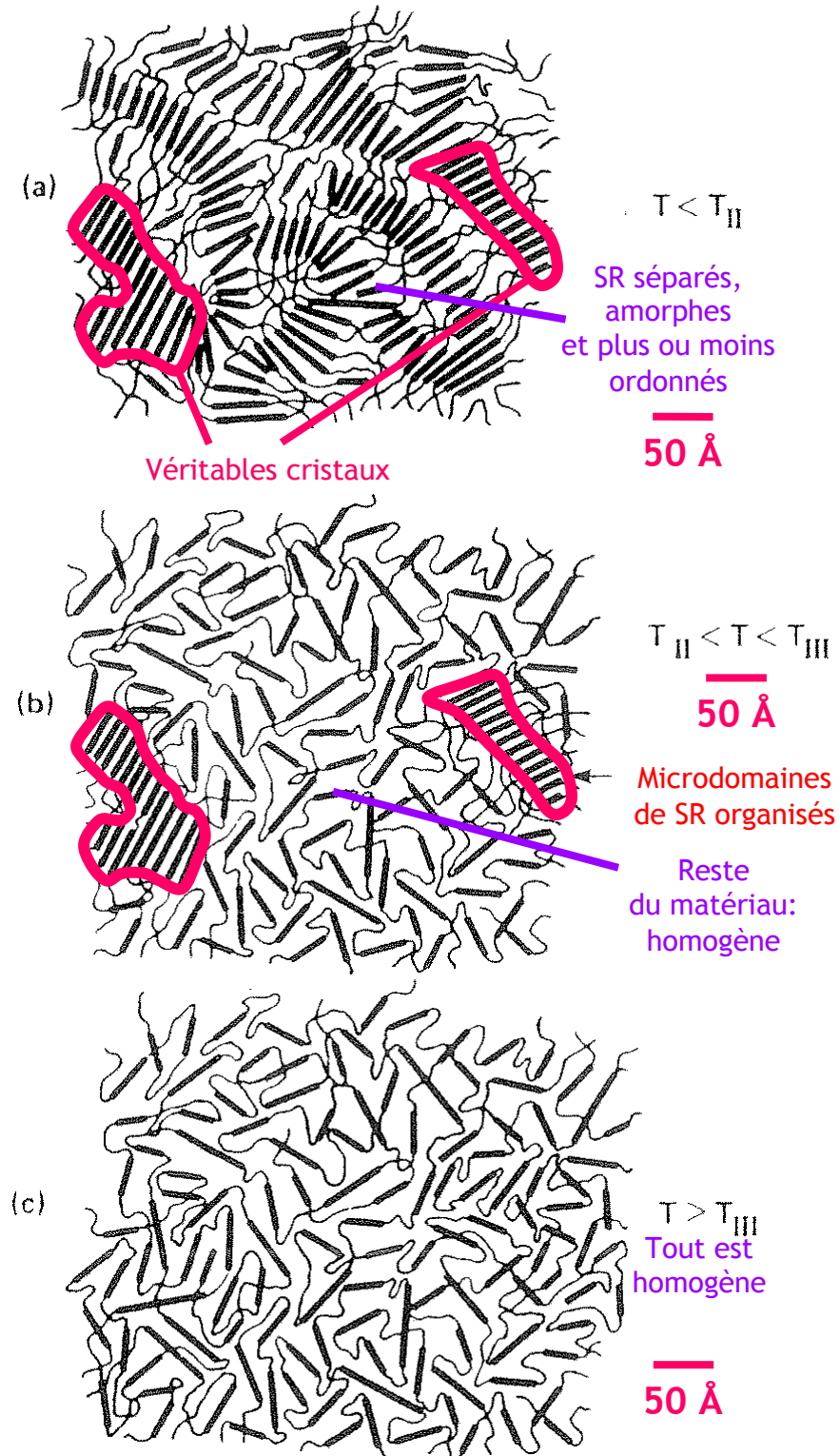


Figure I-3 – Température a) inférieure à T_{MMT} et à T_m b) supérieure à T_{MMT} et inférieure à T_m c) supérieure à T_m [KOB-86]

S'il y a plusieurs températures de fusions successives, il y aura des stades intermédiaires avec certains types de domaines fondus et mélangés et d'autres encore cristallisés.

Saiani et al. [SAI-01] [SAI-04] ont étudié un PU à base de MDI allongé par le MP-Diol (2-méthyl-1,3-propanediol) comme SR, afin de diminuer les températures d'endothermes. Les deux endothermes successifs observés à haute température ont été associés respectivement à la fusion de la structure ordonnée dans les domaines rigides (T_m) et au micromélange des phases souples et rigides (T_{MMT}). Ce processus est inversé par rapport aux PUs étudiés par *Koberstein et al.*, à base de MDI-BDO. Ainsi, l'ordre entre le micromélange de phases et la fusion des domaines organisés lors de rampes en température ne serait pas inhérent à tous les PU mais fonction de la nature chimique des SR.

Pour conclure ce chapitre, nous présentons les formulations utilisées dans ce travail.

1.4 Formulations et mises en œuvre des matériaux SPU étudiés

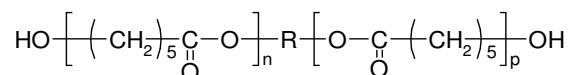
Deux formulations vont être décrites dans cette partie. La formulation PP, réticulée en phase souple, est composée de PCL/MDI/HQEE (Annexe 1) alors que la formulation Adilithe VIII[®], linéaire, est composée de PCL/PPDI/BDO.

1.4.1 La formulation PP

1.4.1.1 Les réactifs

- Les polyols longs

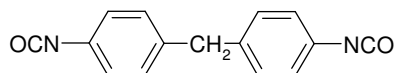
Un macrodiol polycaprolactone (PCL2) terminé par 2 groupes hydroxyle primaire, de masse $\overline{M}_w \approx 2000 \text{ g.mol}^{-1}$, d'indice d'hydroxyle $i_{OH} = 56,5$. La température de transition vitreuse est de -72°C et la température de fusion est comprise entre 40 et 50°C .



Un macrotriol polycaprolactone (PCL3) portant 3 groupes hydroxyle primaire, de masse $\overline{M}_w \approx 2000 \text{ g.mol}^{-1}$, d'indice d'hydroxyle $i_{OH} = 86,7$, qui amène une réticulation de la phase souple. La température de fusion est comprise entre 40 et 50°C .

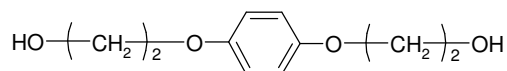
- Le diisocyanate

Le diphenylméthane diisocyanate (MDI), mélange à 98% de 4,4'-MDI et 2% de 2,4'-MDI (%NCO = 33,6% massique). La masse molaire est de 250 g/mol et la température de fusion 39°C .



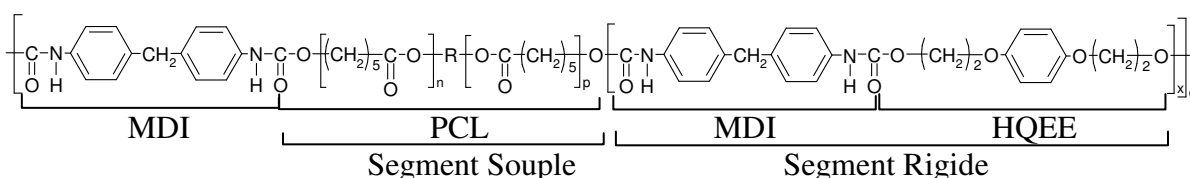
- L'allongeur de chaînes court

L'hydroquinone bis(2-hydroxyéthyl)éther (HQEE) avec 2 rotules éther est un diol court utilisé comme allongeur de chaînes, d'indice d'hydroxyle $i_{OH}=555$. Sa pureté est de 98% et la masse molaire moyenne apparente correspondante est donc de 202 g/mol, sachant que la masse molaire correspondante au HQEE pur est de 198 g/mol. La température de fusion est de 102°C.



I.4.1.2 La synthèse

La chaîne polymère PCL/MDI/HQEE synthétisée est représentée ci-dessous. Elle correspond à la synthèse d'un matériau formé de chaînes polyuréthane linéaires. Elle ne contient pas la PCL trifonctionnelle qui est à l'origine de la réticulation, et ne décrit pas les oligomères de degré supérieur résultant de l'allongement de chaînes lors de la première étape.



Le matériau polyuréthane ainsi synthétisé est constitué d'un SS PCL et d'un SR MDI-HQEE. Dans le cas de la formulation PP, les segments souples sont composés d'un mélange de PCL2 et PCL3.

Globalement, les proportions massiques et molaires de la formulation PP008, qui sera abondamment étudiée par la suite, sont regroupées dans le **Tableau I-4**. Les proportions des autres formulations PP discutées sont rassemblées en **Annexe 1**.

Tableau I-4 – Proportions massiques totales des réactifs et molaires du total des fonctions NCO ou OH correspondantes de la formulation PP008.

Formulation PP008	PCL2	PCL3	MDI	HQEE
Apport en fonctions NCO ou OH (%)	9,32	12,16	51,00	27,52
Proportion massique (%)	35,00	30,00	24,37	10,63

I.4.1.3 Voie de synthèse détaillée et conditions de mise en œuvre

La machine de coulée utilisée, de marque SECMER MCEC201 (Figure I-4), est destinée à l'élaboration d'élastomères de polyuréthane, par la mise en œuvre par coulée basse pression.



Figure I-4 – Photo de la machine de coulée basse pression

Cette machine de coulée est constituée de deux circuits de matières aboutissant à une tête de mélange dynamique. Dans chaque circuit, la matière chemine en permanence en boucle fermée entre la cuve et la tête de mélange. La circulation est assurée par des pompes à engrenages, entraînées par des moteurs asservis en vitesse. Ces pompes travaillent à pression constante régulée.

Le chauffage des cuves, de 30 L de volume, est assuré par des résistances électriques. Les températures des composants dépendent du procédé de synthèse utilisé.

Le matériau PP est obtenu par un procédé de synthèse confidentiel proche du 'quasi-2 étapes'. Le macrotriol PCL3 est placé dans le prépolymère lors de la synthèse de ce bi-composant afin de réticuler la phase souple.

Les proportions entre prépolymère et allongeur de chaînes sont déterminées à partir du taux de NCO libre du prépolymère, déterminé par dosage (Annexe 2), et du taux de fonctions OH libres théorique de l'allongeur de chaînes pour avoir un indice NCO/OH global de 1,06 (Tableau I-5). La formulation est constituée de 35% massiques de SR.

Tableau I-5 – Proportions massiques de l'étape finale de la formulation PP008.

	Prépolymère	Allongeur de chaînes
Proportion massique (%)	66,20	33,80

Le prépolymère à une température de 100°C est mélangé alors à l'allongeur de chaînes qui est à une température de 140°C puis coulé dans différents moules.

Des **plaques carrées de 2 mm d'épaisseur et 250 mm de côté**, ainsi que des **joints cylindriques de 39 mm de diamètre et 400 mm de longueur**, sont coulés dans des moules d'acier préchauffés à 130°C (ou à 160°C selon la formulation, Annexe 1) et disposés

horizontalement pour les joncs, verticalement pour les plaques. Le débit est d'environ 600g de matière par minute à 5 bars.

L'exothermie de la réaction porte le matériau coulé dans les plaques à 130°C à une température de 135°C alors que le cœur d'un jonc dont le moule est à 130°C atteint une température de 165°C. L'exothermie est plus forte en raison de la plus grande taille de l'échantillon.

Le matériau subit immédiatement, sans avoir le temps de refroidir, un cycle de cuisson / post-réaction de 15h à 130°C afin de terminer la réaction. Il se peut donc que le cœur des joncs reste un temps non négligeable à une température supérieure (comprise entre 130 et 165°C). Le matériau démoulé est ensuite refroidi par convection naturelle à l'air libre. Sa dureté évolue rapidement au cours des premiers jours pour se situer finalement entre 91 et 92 Shore A après quelques jours.

I.4.1.4 Synthèse de matériaux modèles de la formulation PP

Trois matériaux modèles utiles à l'étude de la formulation PP ont été synthétisés par mélange manuel. L'objectif est notamment d'identifier les transitions structurales et également d'estimer le degré de séparation de phases dans les matériaux PP.

- le « segment » souple pur, d'indice NCO/OH = 1,05, constitué d'un mélange PCL2-PCL3 (en respectant les proportions de la formulation PP) et de MDI. La synthèse a lieu en masse. Le MDI est porté à 60°C et réagit pendant 30 minutes avec la PCL3 portée initialement à 80°C. L'exothermie atteint 96°C. On ajoute ensuite la PCL2. Le mélange visqueux est agité pendant 5 minutes avant d'être coulé dans des moules à 130°C. Ce matériau a également été synthétisé en grande quantité à l'aide de la machine de coulée pour des essais mécaniques décrits plus loin (**Chapitre III** et **Chapitre V**).

- le segment rigide pur MDI-HQEE en masse, d'indice NCO/OH = 1,00. Le MDI à 90°C réagit avec l'HQEE à 130°C. Le MDI a été porté à plus haute température juste avant le mélange pour éviter que l'HQEE ne recristallise. L'exothermie a été très forte, environ 210°C et le temps de prise de quelques secondes. Ce mélange n'est pas homogène, le temps de réaction court n'ayant pas permis d'évacuer toutes les bulles d'air présentes dans le mélange.

- le segment rigide pur MDI-HQEE en solvant, d'indice NCO/OH = 1,00. Il a fallu trouver un solvant commun des deux composants, le THF a été utilisé. La synthèse a été réalisée sous flux d'azote dans un ballon plongé dans un bain d'huile à 50°C. Après quelques minutes, un polymère a commencé à précipiter dans le THF. La fin de la réaction a été validée après 15h par l'absence du pic NCO en spectroscopie infrarouge. La poudre obtenue a été séchée sous cloche à vide pendant 4h à 50°C afin de retirer le maximum de THF. Il s'est avéré ensuite que ce SR modèle MDI-HQEE était soluble dans le DMSO.

Tous ces matériaux ont ensuite subi une post-réaction de 15h à 130°C sous air.

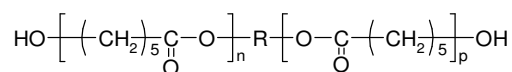
I.4.2 La formulation Adilith VIII®

La formulation Adilith VIII® est à base de PCL/PPDI/BDO. Le BDO permet d'avoir une bonne séparation de phase avec la PCL et l'utilisation de PPDI permet d'obtenir des modules au plateau caoutchoutique plus importants [KAZ-89a]. La mise en œuvre de cette formulation commerciale permettra de comparer les morphologies et la tenue à la fatigue thermomécanique avec la formulation PP.

I.4.2.1 Les constituants de base du polymère

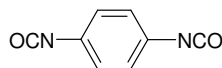
- *Le macrodiol*

Un macrodiol polycaprolactone polyester (PCL2) terminé par 2 groupes hydroxyle primaire, de masse $\overline{M}_w \approx 2000 \text{ g.mol}^{-1}$. La température de transition vitreuse est de -72°C et la température de fusion est comprise entre 40 et 50°C .



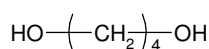
- *Le diisocyanate*

Le paraphénylène diisocyanate (PPDI) (%NCO = 52,5% massique). La masse molaire est de 160 g/mol et la température de fusion 94°C .



- *L'allongeur de chaînes court*

Le butane diol (BDO) est un diol court aliphatique utilisé comme allongeur de chaînes, d'indice d'hydroxyle $i_{\text{OH}} = 1246$. La masse molaire est de 90 g/mol. La température de fusion est de 20°C .



I.4.2.2 La synthèse et les conditions de mise en œuvre

Cette synthèse est en partie confidentielle. On peut cependant dire que le matériau polyuréthane Adilith VIII® est obtenu en 2 étapes, préparé puis coulé en réacteur et non en machine basse pression comme les formulations PP. Le prépolymère PPDI-PCL2 est stabilisé dans le réacteur à 80°C sous vide et l'allongeur de chaînes BDO est ajouté à température ambiante. Le mélange est agité fortement sous vide pendant 3 min puis le matériau est coulé en appliquant une pression d'environ 2 bars dans le réacteur, avec un débit avoisinant les 3-4kg/min. Pendant ces quelques minutes d'agitation, la température passe de 77 à 85°C . Les moules sont préchauffés à 130°C et le temps de vie du mélange est de 9 min.

Le matériau linéaire ainsi synthétisé est constitué d'un SS PCL2000 et d'un SR PPDI-BDO. D'après les conditions de synthèse particulières, ce segment rigide ne présente quasiment aucune polymolécularité (il est de longueur uniforme). La formulation est constituée de 17% massiques de SR. Le matériau subit finalement un cycle thermique de 15h à 130°C afin de terminer la réaction. Le matériau est refroidi par convection naturelle à l'air libre. Sa dureté atteint très rapidement 96 Shore A.

I.4.2.3 Synthèse de matériaux modèles de l'Adilithe VIII®

Deux matériaux modèles d'indice NCO/OH = 1,00 ont été synthétisés par mélange manuel :

- le segment souple pur, constitué d'un mélange de PCL2 et PPDI. La synthèse a lieu en masse. Le PPDI est porté à 100°C et on le fait réagir avec le polyol à 100°C également. Il faut alterner le mélange manuel avec des remises à l'étuve du mélange pendant plusieurs dizaines de minutes afin d'homogénéiser le matériau.
- le segment rigide pur PPDI-BDO en solvant. Le protocole expérimental est identique à celui suivi pour la synthèse en solvant du SR MDI-HQEE.

Ces deux matériaux ont ensuite subi une isotherme de 15h à 130°C sous air.

Conclusions du chapitre I

Cette première partie a permis de définir ce qu'est un PU, matériau possédant une très large variété de formulations et de propriétés, et de caractériser les différents réactifs mis en jeu dans la synthèse de ces polymères. Plusieurs méthodes sont utilisables pour mettre en œuvre ces matériaux. Le choix du procédé dépend notamment des propriétés finales que l'on souhaite obtenir pour le matériau.

Les 2 familles de matériaux SPU étudiées dans ce travail (PP & Adilithé VIII[®]) ont été présentées du point de vue de leurs compositions chimiques et de leurs procédés de mise en œuvre.

La formulation PP, réticulée en phase souple, est mise en œuvre par coulée basse pression par une méthode proche de la méthode quasi-2 étapes.

La formulation Adilithé VIII[®], linéaire, est mise en œuvre en 2 étapes, par coulée à basse pression du mélange effectué en réacteur.

Le **Chapitre II** sera consacré aux résultats bibliographiques sur la caractérisation de la tenue en fatigue des matériaux PU. Le dispositif de fatigue, ainsi que les essais effectués, seront aussi présentés.

Références bibliographiques du chapitre I

- [ARS-90] ARSHADY R & GEORGE MH. *The allophanate link in polyurethane synthesis*. Polym. Commun., **1990**, Vol. 31, pp. 448-450.
- [BAR-86] BARIKANI M & HEPBURN C. *Isocyanurate crosslinking as a mean of producing thermally stable polyurethane elastomers*. Cell. Polym., **1986**, Vol. 5, pp. 169-185.
- [BAR-87] BARIKANI M & HEPBURN C. *The relative thermal stability of polyurethane elastomers : effect of diisocyanate structure*. Cell. Polym., **1987**, Vol. 6, pp. 41-54.
- [CAM-82] CAMBERLIN Y, PASCAULT JP, LETOFFE JM & CLAUDY P. *Synthesis and DSC study of model hard segments from diphenyl methane diisocyanate and butane diol*. J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed., **1982**, Vol. 20, pp. 383-392.
- [CAM-83] CAMBERLIN Y & PASCAULT JP. *Quantitative DSC evaluation of phase segregation rate in linear segmented polyurethanes and polyurethaneureas*. J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed., **1983**, Vol. 21, pp. 415-423.
- [CAM-84] CAMBERLIN Y & PASCAULT JP. *Phase segregation kinetics in segmented linear polyurethanes: relations between equilibrium time and chain mobility and between equilibrium degree of segregation and interaction parameter*. J. Polym. Sci. Pol. Phys., **1984**, Vol. 22, pp. 1835-1844.
- [CHA-82] CHANG AL, BRIBER RM, THOMAS EL, ZDRAHALA RJ & CRITCHFIELD FE. *Morphological study of the structure developed during the polymerization of a series of segmented polyurethanes*. Polymer, **1982**, Vol. 23, pp. 1060-1068.
- [CHE-98] CHEN TK, SHIEH TS & CHUI JY. *Studies on the first DSC endotherm of polyurethane hard segment based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol*. Macromolecules, **1998**, Vol. 31, pp. 1312-1320.
- [CHO-97] CHOMARD A. *Fatigue thermique des matériaux polyuréthane. Essais d'optimisation d'une formulation PU à base de polyester*. Thèse MMC. Lyon : INSA de Lyon, **1997**, 210 p.
- [COO-66] COOPER SL & TOBOLSKY AV. *Properties of linear elastomeric polyurethanes*. J. Appl. Polym. Sci., **1966**, Vol. 10, pp. 1837-1844.
- [CUV-91] CUVÉ L, PASCAULT JP, BOITEUX G & SEYTRE G. *Synthesis and properties of polyurethanes based on polyolefine: 1. Rigid polyurethanes and amorphous segmented polyurethanes prepared in polar solvents under homogeneous conditions*. Polymer, **1991**, Vol. 32, pp. 343-352.
- [CUV-92] CUVÉ L, PASCAULT JP & BOITEUX G. *Synthesis and properties of polyurethanes based on polyolefin: 2. Semicrystalline segmented polyurethanes prepared under heterogeneous or homogeneous synthesis conditions*. Polymer, **1992**, Vol. 33, pp. 3957-3967.
- [DAS-02] DASSIN S, DUMON M, MÉCHIN F & PASCAULT JP. *Thermoplastic polyurethanes (TPUs) with grafted organosilane moieties: a new way of improving thermomechanical behavior*. Polym. Eng. Sci., **2002**, Vol. 42, pp. 1724-1739.
- [DIE-87] DIETER JW & BYRNE CA. *Aliphatic polyurethane elastomers with high performance properties*. Polym. Eng. Sci., **1987**, Vol. 27, pp. 673-683.
- [EIS-94] EISENBACH CD, RIBBE A & GÜNTER C. *Morphological studies of model polyurethane elastomers by element-specific electron microscopy*. Macromol. Rapid Comm., **1994**, Vol. 15, pp. 395-403.
- [GIL-84] GILLIS HR, HURST AT, FERRARINI LJ & WATTS A. *Liquid MDI isocyanates : effects of structure on properties of derived polyurethane elastomers*. J. Elastomers and Plastics, **1984**, Vol. 16, pp. 291-306.
- [GOE-85] GOERING H, POHL G, JOEL D & CARIUS HE. *Einfluss von Allophanat und Biuretgruppen auf Morphologie und Eigenschaften von Segmentierten PUR*. Plaste u. Kaut., **1985**, Vol. 32, pp. 14-17.
- [KAZ-89a] KAZMIERCZAK ME, FORNES RE, BUCHANAN DR & GILBERT RD. *Investigations of a series of PPDI-based polyurethane block copolymers. I. General morphology*. J. Polym. Sci. Pol. Phys., **1989**, Vol. 27, pp. 2173-2187.
- [KOB-86] KOBERSTEIN JT & RUSSEL TP. *Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers*. Macromolecules, **1986**, Vol. 19, pp. 714-720.
- [KOB-92] KOBERSTEIN JT, GALAMBOS AF & LEUNG LM. *Compression-molded polyurethane block copolymers. I. Microdomain morphology and thermomechanical properties*. Macromolecules, **1992**, Vol. 25, pp. 6195-6204.
- [KOB-92b] KOBERSTEIN JT & GALAMBOS AF. *Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers*. Macromolecules, **1992**, Vol. 25, pp. 5618-5624.

- [KWE-82] KWEI TK. *Phase separation in segmented polyurethanes*. J. Appl. Polym. Sci., **1982**, Vol. 27, pp. 2891-2899.
- [LAM-02] LAMBOUR S, MECHIN F & PASCAULT J. *A new process for crosslinking thermoplastic polyurethanes using rubber industry techniques*. Polym. Eng. Sci., **2002**, Vol. 42, pp. 68-77.
- [LAP-05] LAPPRAND A, BOISSON F, DELOLME F, MÉCHIN F & PASCAULT JP. *Reactivity of isocyanates with urethanes: conditions for allophanate formation*. Polym. Degrad. Stabil., **2005**, Vol. 90, pp. 363-373.
- [LAP-05b] LAPPRAND A. *Modification chimique de PU thermoplastiques : Etude des réactions chimiques menant à l'auto-réticulation et de la microorganisation physique, pour le contrôle des propriétés*. Thèse MPC. Lyon : INSA de Lyon, **2005**, 228 p.
- [LAP-07] LAPPRAND A, MECHIN F & PASCAULT JP. *Synthesis and properties of self-crosslinkable polyurethanes*. J. Appl. Polym. Sci., **2007**, Vol. 105, pp. 99-113.
- [LEI-80] LEIBLER L. *Theory of microphase separation in block copolymers*. Macromolecules, **1980**, Vol. 13, pp. 1602-1617.
- [LEU-85] LEUNG LM & KOBERSTEIN JT. *Small-angle scattering analysis of hard-microdomain structure and microphase mixing in polyurethane elastomers*. J. Polym. Sci. Pol. Phys., **1985**, Vol. 23, pp. 1883-1913.
- [LEU-86] LEUNG LM & KOBERSTEIN JT. *DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers*. Macromolecules, **1986**, Vol. 19, pp. 706-713.
- [MAC-89] MACOSKO CW. *Fundamentals of reaction injection molding*. New York. Hanser, **1989**, 334 p.
- [MAT-96] MATSEN MW & BATES FS. *Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories*. Macromolecules, **1996**, Vol. 29, pp. 1091-1098.
- [OER-94] OERTEL G. *Polyurethane Handbook 2nd Edition*. Munich. Carl Hanser Verlag, **1994**, 678 p.
- [PEE-76] PEEBLES LH. *Hard block length distribution in segmented copolymers*. Macromolecules, **1976**, Vol. 9, pp. 58-61.
- [RYA-92] RYAN AJ, MACOSKO CW & BRAS W. *Order-disorder transition in a block copolyurethane*. Macromolecules, **1992**, Vol. 25, pp. 6277-6283.
- [SAI-01] SAIANI A, DAUNCH WA, VERBEKE H, LEENSLAG JW & HIGGINS JS. *Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 1. Thermodynamic investigation*. Macromolecules, **2001**, Vol. 34, pp. 9059-9068.
- [SAI-04] SAIANI A, ROCHAS C, EECKHAUT G, DAUNCH WA, LEENSLAG JW & HIGGINS JS. *Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 2. Structural investigation*. Macromolecules, **2004**, Vol. 37, pp. 1411-1421.
- [SAU-62] SAUNDERS JH & FRISCH K C. *High polymers, Polyurethanes chemistry and technology*. New York. Interscience Publishers, **1962**, 179 p.
- [VEL-98] VELANKAR S & COOPER SL. *Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 1. Effect of block length*. Macromolecules, **1998**, Vol. 31, pp. 9181-9192.
- [YAN-86] YANG WP, MACOSKO CW & WELLINGHOFF ST. *Thermal degradation of urethanes based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol (MDI/BDO)*. Polymer, **1986**, Vol. 27, pp. 1235-1240.

Chapitre II BIBLIOGRAPHIE SUR LA FATIGUE DES MATERIAUX POLYURETHANE ET MISE AU POINT D'UN ESSAI DE FATIGUE THERMOMECHANIQUE

Les matériaux polyuréthane que nous allons étudier sont destinés à des applications en chargement répété, comme le bandage de roues ou de cylindres. Ces matériaux sont utilisés pour leur caractère élastomère, une bonne résistance à l'abrasion ainsi qu'une bonne résistance aux solvants. Les formulations sont définies par leurs propriétés viscoélastiques. Ainsi, lors d'une sollicitation répétitive, un déphasage existe entre la charge imposée et la réponse du matériau. Une partie du travail mécanique appliqué au matériau à chaque cycle se dissipe. Ce travail mécanique dissipé peut mener à la rupture de liaisons, des changements structuraux ou se transformer en chaleur.

Pour des conditions expérimentales peu sévères (force, fréquence...), l'autoéchauffement du matériau est négligeable et la rupture du matériau sera donc de nature **mécanique**, liée à la propagation de fissures dans le matériau. Ce type de rupture est caractérisé par des essais type *Wöhler* ou *Manson-Coffin*.

Pour des conditions expérimentales sévères, sachant que les matériaux polyuréthane sont des isolants thermiques, une partie de la chaleur générée est échangée avec le milieu extérieur (conduction avec des parties métalliques, convection avec l'air ambiant). Le reste mène à l'échauffement du matériau qui peut ensuite mener à la rupture **thermique** de l'échantillon. Nous verrons tout d'abord des généralités sur les phénomènes de fatigue mécanique et thermomécanique des polymères.

Dans un second temps, l'appareil de fatigue utilisé pendant l'étude sera présenté. Le test de fatigue thermomécanique peut se révéler un indicateur très fin des propriétés du matériau qui ne seraient pas forcément révélées par un test statique. Les deux types de test qui ont été mis au point sur les formulations PP et Adilithe VIII® seront ensuite décrits : à charge constante et à chargement progressif. Dans le cas d'un essai à charge constante sur un cylindre de la formulation PP, l'exploitation des cycles permet de suivre les propriétés tout au long de l'essai. La température est également suivie en différents points de l'éprouvette.

	Pages
II.1 Généralités sur les phénomènes de fatigue	31
II.1.1 Définition de la fatigue d'un matériau	31
II.1.2 Définition des modes de rupture	33
II.1.3 Comportement thermomécanique des polymères en fatigue.....	33
II.1.3.1 Bilan énergétique	33
II.1.3.2 Equilibres thermiques et phénomènes d'échauffement.....	37
II.1.3.3 Évolution de la température du matériau lors d'un essai de fatigue	38
II.1.3.4 Principaux paramètres influant sur le passage d'un équilibre stable à instable	39
II.1.3.4.1 Les conditions d'essai	39
II.1.3.4.2 La contrainte appliquée	39
II.1.3.4.3 Le rapport de chargement	40
II.1.3.4.4 La fréquence de sollicitation	40
II.1.3.4.5 Les dimensions de l'échantillon.....	41
II.1.3.4.6 Les propriétés thermiques du matériau	41
II.1.3.4.7 Les propriétés mécaniques du matériau	42
II.1.4 Phénomènes responsables de la rupture en fatigue	43
II.1.5 Modification des structures et des propriétés lors des essais de fatigue.....	44
II.1.5.1 Fatigue mécanique (à température constante).....	44
II.1.5.1.1 Cristallisation sous contrainte du matériau	44
II.1.5.1.2 Adoucissement du matériau	45
II.1.5.2 Fatigue thermomécanique.....	50
II.1.6 Modélisation des échanges thermiques lors des essais de fatigue thermomécanique.....	54
II.2 Mise au point de l'essai de fatigue thermomécanique	55
II.2.1 Description du dispositif de fatigue en compression.....	55
II.2.2 Définition des conditions d'essai du test standard.....	55
II.2.2.1 Définition des paramètres de l'essai standard.....	55
II.2.2.2 Gradients thermiques expérimentaux	57
II.2.2.3 Évolution des paramètres mécaniques au cours d'un essai de fatigue thermomécanique standard	60
II.2.3 Essais à chargement progressif SILT	64
Conclusions du chapitre II	65
Références bibliographiques du chapitre II	66

II.1 Généralités sur les phénomènes de fatigue

La caractérisation mécanique statique n'est pas suffisante pour prédire les propriétés d'un polyuréthane dans le cadre d'une application où il subit une sollicitation cyclique. Il est donc nécessaire de caractériser le matériau dans le cadre d'un essai de fatigue pour obtenir un maximum d'informations sur ses propriétés dynamiques. Il faut comprendre les mécanismes responsables de l'endommagement du matériau pour ensuite prévoir la durée de vie du matériau, c'est-à-dire déterminer la relation entre la structure et les propriétés. Les conditions d'essais doivent être capables de simuler au mieux la sollicitation subie par la pièce lors de son application réelle.

II.1.1 Définition de la fatigue d'un matériau

Le phénomène de fatigue correspond à un affaiblissement progressif des propriétés d'un matériau sous des sollicitations cycliques ou répétées, d'intensités fixées ou aléatoires, aussi appelé *adoucissement*. Ces sollicitations, souvent inférieures à la limite d'élasticité du matériau, peuvent provoquer une rupture du matériau lorsqu'elles sont imposées pendant un certain temps en dynamique, par cumul du dommage.

Les essais peuvent être effectués sous contrainte ou déformation imposée. Dans les deux cas, outre la fréquence, un certain nombre de variables (**Figure II-1**) contribuent à définir plus précisément l'essai de fatigue [**CRA-74**] :

σ_{\max} , σ_{\min} et σ_m : contrainte maximale, minimale et moyenne

$\Delta\sigma$: gamme de contrainte : $\sigma_{\max} - \sigma_{\min}$

σ_a : amplitude de contrainte : $(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2$

R : rapport de contrainte : $\sigma_{\min} / \sigma_{\max}$; $-1 \leq R \leq 1$

R = -1 : la contrainte est alternée symétriquement autour de 0 ;

R < 0 : essai de fatigue dissymétrique en traction/compression (**Figure II-1**) ;

R = 0 : essai de fatigue répétée ;

R > 0 : essai en tension ou compression uniaxial.

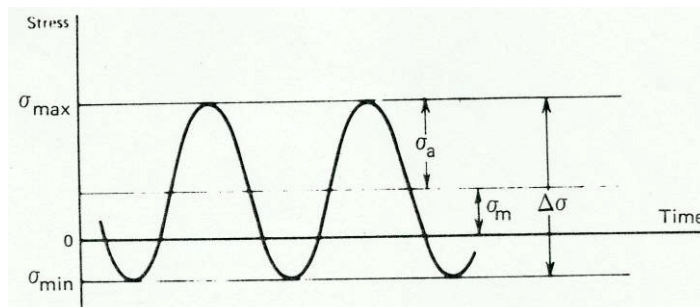


Figure II-1 – Variables associées à la contrainte pour un chargement cyclique [**CRA-74**]

Il n'existe pas de critère universel simple pour caractériser la tenue à la fatigue d'un matériau. Le critère dépend de la sollicitation (fréquence, contrainte...), de l'environnement (température...), du comportement et de la structure du matériau et surtout de l'application envisagée.

- on peut choisir de déterminer la *limite d'endurance* du matériau pour une sollicitation donnée. Cette limite d'endurance est définie par la contrainte en dessous de laquelle le matériau supportera indéfiniment (ou une quantité supérieure à 10^7 cycles) cette sollicitation sans rompre. Il faut noter que certains polymères ne mettent pas en évidence de limite d'endurance. On représente l'amplitude de contrainte imposée en fonction de la *durée de vie* (en nombre de cycles) du matériau. Ces courbes sont appelées courbes de *Wöhler* dans le cas d'essais à contrainte imposée (**Figure II-2**) ou de *Manson-Coffin* dans le cas d'essais à déformation imposée.

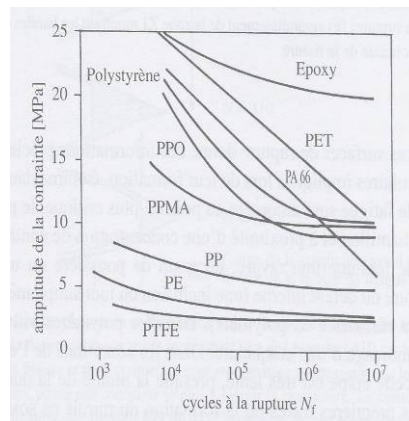


Figure II-2 – Courbes de Wöhler pour divers polymères

Les courbes de *Wöhler* traduisent la durée de vie totale des échantillons en ne séparant pas les phénomènes d'amorçage et de propagation de fissure. Pour remédier à cela, la propagation de fissures peut être suivie lors d'un essai de fatigue et on peut y appliquer la loi de *Paris* [**TRO-95**].

- on peut définir un *critère d'endommagement*. D'après *Trotignon* [**TRO-95**], il est parfois insuffisant d'exprimer des résultats de fatigue à partir d'un seul critère de rupture.

Le matériau ou la pièce peut perdre sa fonction avant rupture (**Figure II-3**). Le critère pondéré (noté Nx) est défini par le nombre (N) de cycles nécessaires pour atteindre un endommagement conventionnellement fixé. Cet endommagement s'exprime en pourcentage (x) de chute de contrainte ou d'augmentation de déformation.

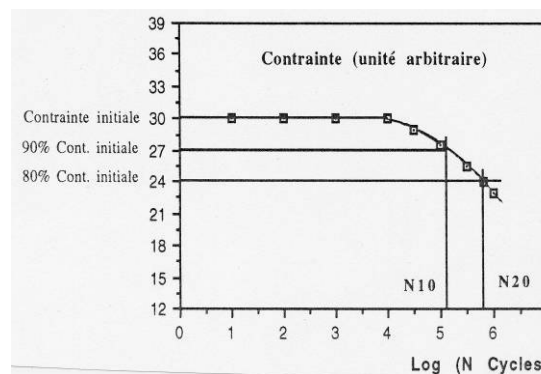


Figure II-3 – Définition d'un critère d'endommagement [**TRO-95**]

Par exemple, le critère N10 correspond au nombre N de cycles nécessaires pour enregistrer une baisse de 10% de la rigidité du matériau. On pourra, de la même façon, définir un critère NR correspondant au nombre de cycles nécessaire à la rupture du matériau.

II.1.2 Définition des modes de rupture

La rupture d'un matériau peut être atteinte de deux manières différentes, selon les matériaux et les conditions expérimentales du test de fatigue : la rupture peut être thermique ou mécanique.

Sous une forte sollicitation (contrainte et/ou fréquence élevées) se produit un échauffement dans le matériau qui tend à se dissiper du cœur vers la surface. Les polymères ont en général une mauvaise conductivité thermique, ainsi qu'une faible diffusivité thermique, ce qui provoque simultanément une élévation de température conduisant à une chute du module élastique et à la fusion et/ou l'éclatement. En compression, l'enfoncement atteint peut alors être considérable. On atteint dans ce cas une **rupture dite thermique** avec échauffement non stabilisé de l'éprouvette. [CON-70]

Par contre, à une fréquence ou contrainte donnée plus faible, ou pour des échantillons minces, l'échauffement est plus faible, voire nul, et la température se stabilise au sein du matériau. Des fissures peuvent s'amorcer, se propager, puis provoquer la destruction de l'éprouvette. L'échauffement n'est donc pas ici la cause principale de la **rupture**, qualifiée de **mécanique**. [GHO-73]

II.1.3 Comportement thermomécanique des polymères en fatigue

II.1.3.1 Bilan énergétique

Lorsqu'un matériau polymère est soumis à une sollicitation répétée, contrainte et déformation ne sont pas en phase, dès lors que le matériau n'est pas parfaitement élastique. Un décalage entre la sollicitation en contrainte et la réponse du matériau en déformation est observé. Ce déphasage est défini par l'angle δ et traduit le comportement visqueux du matériau.

Le comportement viscoélastique a été abondamment modélisé (modèles de Kelvin-Voigt, Maxwell, Zener, etc...) permettant d'appréhender par des modèles mécaniques (ressort, amortisseur, etc...) le comportement des polymères.

L'échauffement d'une éprouvette au cours d'un essai de fatigue est dû à des mécanismes de dissipation d'énergie au sein du matériau.

Pour mieux comprendre les résultats de fatigue, nous devons nous intéresser au bilan mécanique entre le travail fourni à un échantillon et le travail restitué par celui-ci lors d'une déformation harmonique.

- Sollicitation harmonique à contrainte imposée $\sigma_0 = \sigma_{\max}$:

Pour une sollicitation en contrainte telle que $\sigma = \frac{\sigma_0}{2} \cdot (1-R) \cdot \sin(\omega t)$ d'un plot de volume V_0 (**Figure II-4**), la réponse en déformation est de la forme $\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{2} \cdot (1-R) \cdot \sin(\omega t - \delta)$ avec δ l'angle de déphasage,

$$\text{soit : } \varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{2} \cdot (1-R) \cdot \cos(\delta) \cdot \sin(\omega t) - \frac{\varepsilon_0}{2} \cdot (1-R) \cdot \sin(\delta) \cdot \cos(\omega t)$$

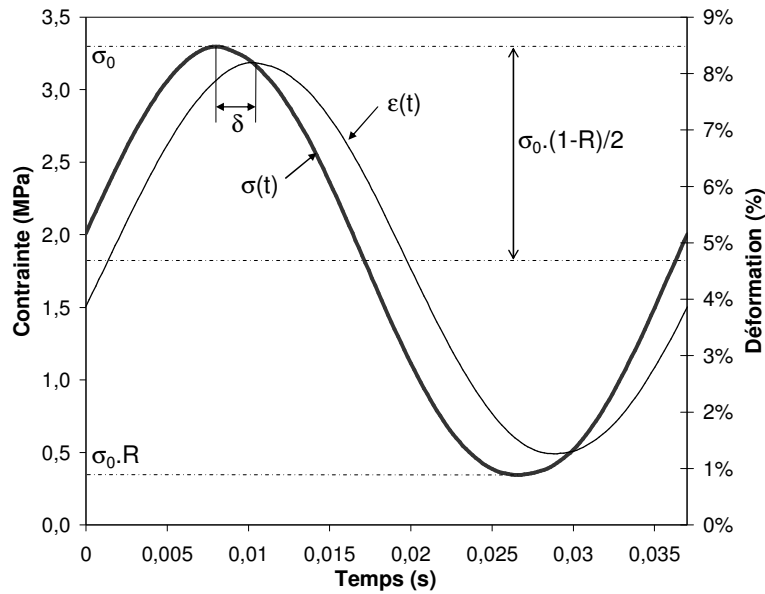


Figure II-4 – Représentation de la force et du déplacement sur un cycle d'un essai de fatigue en compression, à $T=22^{\circ}\text{C}$. Le décalage temporel entre les deux courbes est défini comme l'angle de perte δ .

En définissant une complaisance $J' = \varepsilon_0 \cdot \cos(\delta) / \sigma_0$ correspondant à la partie de la déformation en phase avec la contrainte et une complaisance $J'' = \varepsilon_0 \cdot \sin(\delta) / \sigma_0$ en déphasage de $\pi/2$, on obtient :

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{2} \cdot (1 - R) \cdot [J' \cdot \sin(\omega t) - J'' \cdot \cos(\omega t)]$$

Le travail est calculé à partir de $W = \int F dL = \int \sigma S_0 \cdot d\varepsilon \cdot L_0 = V_0 \cdot \int \sigma d\varepsilon$ (Figure II-5) :

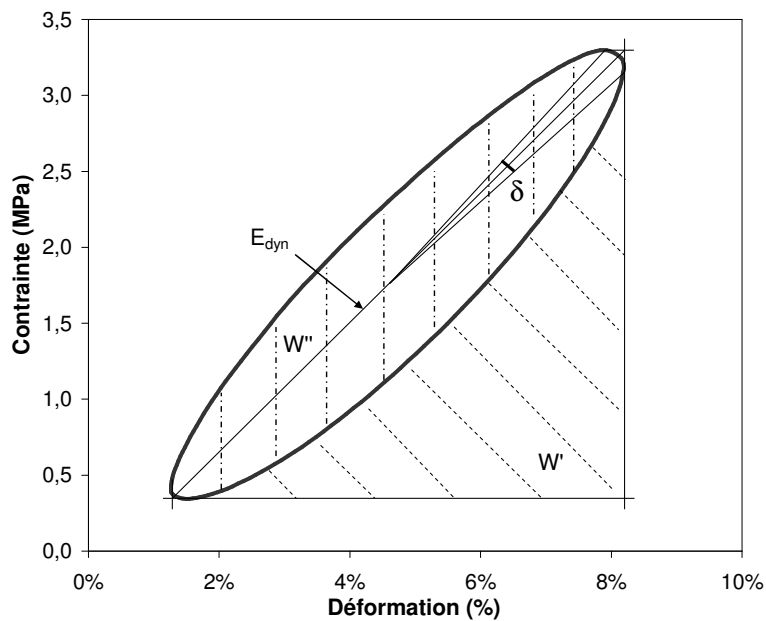


Figure II-5 – Représentation d'un cycle de l'essai de fatigue, à $T=22^{\circ}\text{C}$. L'aire de l'hystérèse correspond à l'énergie dissipée W'' durant le cycle.

$$W = V_0 \cdot \int \frac{\sigma_0}{2} \cdot (1-R) \cdot \sin(\omega t) d \left[\frac{\sigma_0}{2} \cdot (1-R) \cdot [J' \cdot \sin(\omega t) - J'' \cdot \cos(\omega t)] \right]$$

$$W = V_0 \cdot \frac{\sigma_0^2}{4} \cdot (1-R)^2 \cdot \int \sin(\omega t) \cdot d [J' \cdot \sin(\omega t) - J'' \cdot \cos(\omega t)]$$

$$W = V_0 \cdot \frac{\sigma_0^2}{4} \cdot (1-R)^2 \cdot \int [J' \cdot \omega \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t) + J'' \cdot \omega \cdot \sin^2(\omega t)] dt$$

Le calcul donne une intégrale en deux parties : $W = W' + W''$

En intégrant sur un cycle, soit entre $t = 0$ et $t = 2\pi/\omega = 1/f$, on trouve :

$$W' = V_0 \cdot \frac{\sigma_0^2}{4} \cdot \omega \cdot (1-R)^2 \cdot \int_0^{2\pi/\omega} [J' \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos(\omega t)] dt = 0$$

$$\text{et } W'' = V_0 \cdot \frac{\sigma_0^2}{4} \cdot \omega \cdot (1-R)^2 \cdot \int_0^{2\pi/\omega} [J'' \cdot \sin^2(\omega t)] dt$$

Calculons $\int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(\omega t) \cdot dt$:

$$\int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(\omega t) \cdot dt = \int_0^{2\pi/\omega} \left[\frac{1 - \cos(2\omega t)}{2} \right] dt = \int_0^{2\pi/\omega} \frac{1}{2} dt - \frac{1}{4\omega} \cdot \int_0^{2\pi/\omega} 2\omega \cdot \cos(2\omega t) dt$$

$$\int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(\omega t) \cdot dt = \left[\frac{x}{2} \right]_0^{2\pi/\omega} - \frac{1}{4\omega} \cdot [\sin(2\omega t)]_0^{2\pi/\omega} = \left[\frac{\pi}{\omega} - 0 \right] - \frac{1}{4\omega} \cdot [0 - 0] = \frac{\pi}{\omega}$$

Soit, en J/cycle pour le plot : **[FER-61][TRO-95]**

$$W'' = \frac{\pi}{4} \cdot \sigma_0^2 \cdot (1-R)^2 \cdot J'' \cdot V_0 \quad \text{Équation II-1}$$

Il est possible d'exprimer W'' en J/cycle par unité de volume :

$$W'' = \frac{\pi}{4} \cdot \sigma_0^2 \cdot (1-R)^2 \cdot J'' \quad \text{Équation II-2}$$

ou le travail par seconde en W/m^3 ($J/s/m^3$) :

$$W'' = \frac{\pi}{4} \cdot \sigma_0^2 \cdot (1-R)^2 \cdot J'' \cdot f \quad \text{Équation II-3}$$

C'est-à-dire qu'une partie du travail fourni à l'échantillon est restituée et correspond à W' (bilan nul sur une période). Ce travail correspond à la déformation élastique du matériau. La partie W'' correspond à la part de travail non restituée et dissipée en partie sous forme de chaleur dans le matériau. Le reste mène à des réarrangements et/ou à des ruptures de chaînes. On remarque que W'' est proportionnel à J'' (partie imaginaire de la complaisance complexe) et justifie l'appellation anglo-saxonne de « loss compliance » (complaisance de perte). Sur la **Figure II-5**, représentant la contrainte en fonction de la déformation, l'aire de l'ellipse est égale à ce travail dissipé, qui va dépendre entre autres de l'angle de phase.

Dans ce travail, l'Équation II-3 a été vérifiée expérimentalement pour différentes forces, fréquences, formulations, géométries d'échantillons, et quelle que soit la température de l'échantillon, homogène ou pas (Figure II-6).

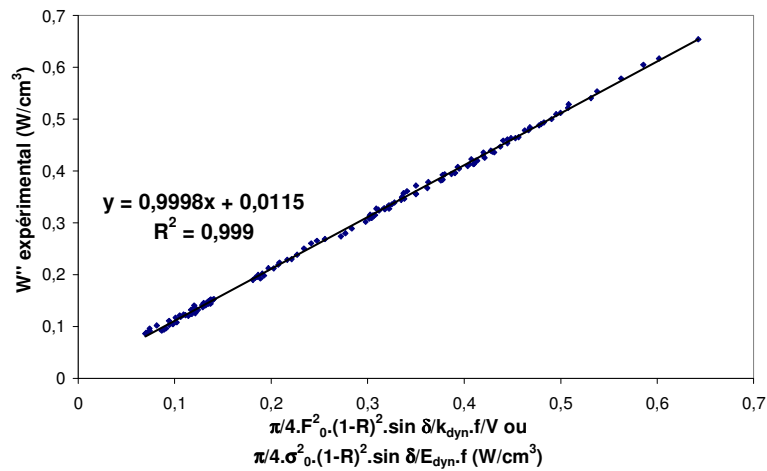


Figure II-6 – Validation expérimentale de l'expression du travail dissipé W'' pour différentes forces, fréquences, formulations, températures et géométries d'échantillons étudiés dans ce travail (Équation II-3).

- Sollicitation harmonique à déplacement imposé :

Pour une sollicitation symétrique ($R=1$), la déformation imposée s'écrit $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega.t)$ et la contrainte induite dans l'échantillon s'écrit $\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega.t - \delta)$.

Le bilan du travail sur un cycle s'écrit alors : [SCH-94]

$$W' = 0 \text{ et } W'' = \pi \cdot \varepsilon_0^2 \cdot E'' \cdot \omega$$

W'' est proportionnel à E'' (partie imaginaire du module complexe) autrement appelé « loss modulus » (module de perte).

Notons que dans les deux cas, que la sollicitation soit à déplacement imposé ou à force imposée, le travail mécanique dissipé W'' dépend du carré de ces variables et revêt une très forte influence.

Si on considère que tout le travail dissipé W'' est transformé en chaleur et que les conditions adiabatiques sont respectées, on peut estimer l'élévation maximale de température du matériau par l'Équation II-4 :

$$W'' = \rho \cdot C_p \cdot \Delta T \quad \text{[RID-66]} \quad \text{Équation II-4}$$

ρ et C_p représentent respectivement la masse volumique et la capacité calorifique à pression constante du matériau.

L'expression de W'' pour une fréquence f donnée et à contrainte imposée est connue, et permet de calculer l'autoéchauffement ΔT prévu dans des conditions adiabatiques.

Cependant, cette dernière équation ne peut pas modéliser l'ensemble d'un essai de fatigue thermomécanique car les conditions ne sont pas adiabatiques : elle ne prend pas en compte les échanges thermiques avec l'extérieur mais peut être une aide à la prédiction et au calcul de l'autoéchauffement qui a lieu au cœur de l'échantillon au début du test.

II.1.3.2 Equilibres thermiques et phénomènes d'échauffement

La durée de vie d'un polymère soumis à des déformations cycliques dépend en grande partie de l'élévation de température de l'échantillon. Cette augmentation de température résulte de la compétition entre la chaleur générée par hystérésis : Q^+ et les échanges thermiques avec le milieu ambiant : Q^- .

Pour les deux types de sollicitations (contrainte ou déplacement imposé), la quantité de travail perdu W'' dans l'échantillon, en partie sous forme de chaleur, avant la ruine mécanique est fonction de la fréquence, de la partie imaginaire du module ou de la complaisance complexe et du carré de l'amplitude de la sollicitation. La connaissance de l'évolution du module complexe en fonction de la température et de la fréquence est donc primordiale. *Ratner et Korobov* [RAT-65] assimilent la partie perdue W'' du travail à la quantité de chaleur dissipée dans le matériau. Connaissant la variation de E'' et J'' en fonction de la température et à fréquence imposée, on peut donc tracer le profil de Q^+ sur la Figure II-7a.

Les pertes thermiques ont lieu essentiellement par convection avec le milieu ambiant. La conduction est faible car les matériaux polymères sont de bons isolants thermiques et la perte par rayonnement est considérée ici comme négligeable. La quantité de chaleur échangée avec le milieu ambiant peut donc s'écrire :

$$Q^- = \alpha (T_s - T_\infty) \text{ (sur un cycle)}$$

avec $\alpha = h.S/V$ coefficient d'échange thermique, h le coefficient de transfert de chaleur, S la surface, V le volume de l'échantillon, T_s la température de l'éprouvette et T_∞ la température ambiante.

Les équilibres thermiques possibles sont atteints pour $Q^+ = Q^-$. C'est-à-dire, dans le cas d'une résolution graphique, à l'intersection des deux courbes Q^+ et Q^- .

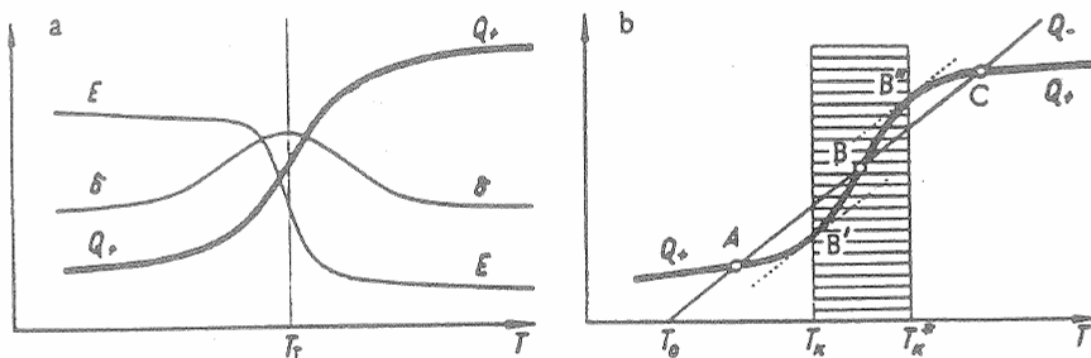


Figure II-7 – a) Effet de la température sur le module dynamique E' , l'angle de perte δ et la quantité de chaleur Q^+ . b) domaines d'équilibres thermiques entre la quantité de chaleur Q^+ et celle échangée avec le milieu ambiant Q^- [RAT-65]

En se basant sur la **Figure II-7b**, on distingue trois cas d'équilibres thermiques : deux équilibres stables A et C et un équilibre instable B.

Équilibre stable à basse température A

Au point A, il y a équilibre entre W'' (Q^+), la quantité de chaleur dissipée dans le matériau, et Q^- , la quantité de chaleur échangée avec le milieu ambiant. Cet équilibre est stable car un déplacement vers une élévation de température conduit à $Q^- > Q^+$ et donc à une perte supérieure à la dissipation et à un retour vers A. L'équilibre A est dit équilibre stable à basse température.

Équilibre instable B

L'équilibre B est instable car tout écart de température conduit vers les équilibres stables A ou C. On peut définir deux températures T_k et T^*_k entre lesquelles il est impossible de stabiliser la température de l'échantillon.

Équilibre stable à haute température C

Pour les mêmes raisons que l'équilibre A, l'équilibre C est un équilibre stable, appelé équilibre stable à haute température. Pour l'atteindre, il faut rassembler des conditions de sollicitations telles (fréquence élevée, température proche d'une transition...) que le polymère tende de façon autoaccélérée en zone C vers un équilibre à haute température.

Il est néanmoins rarement observé pour des polyuréthanes car l'échauffement important de l'échantillon nécessaire pour passer dans le domaine d'instabilité provoque généralement une forte baisse de son module qui conduit à une rupture thermique par écoulement visqueux (pour un thermoplastique) avant même de pouvoir atteindre l'équilibre thermique stable.

II.1.3.3 Évolution de la température du matériau lors d'un essai de fatigue

Lors d'un essai en fatigue, l'enregistrement de la température nous permet de confirmer ces possibilités d'équilibres. Pour une déformation suffisamment faible la température de l'échantillon dans la zone la plus sollicitée s'élève et se stabilise sous la température T_k (**Figure II-8 – courbe 1**). En augmentant l'amplitude de la sollicitation (**Figure II-8 – courbe 2**), l'élévation de la température débute comme précédemment mais à l'approche de T^*_k , la température de l'échantillon s'élève brutalement pour se stabiliser en zone C au-dessus de la température de transition vitreuse (100°C pour un PA 6.6 étuvé par exemple) [**RAT-65**]. Lorsque l'échauffement approche l'équilibre à haute température sans parvenir à s'y stabiliser, provoquant la rupture thermique du matériau, on observe le profil 3 (**Figure II-8 – courbe 3**).

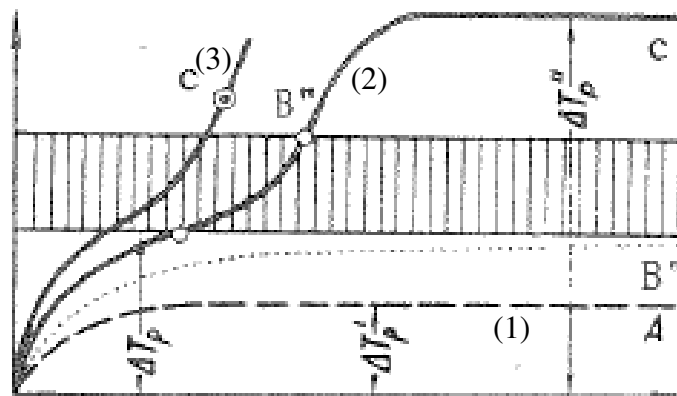


Figure II-8 – Possibilités d'évolution de température mesurée lors d'un essai de fatigue.
 (1) équilibre thermique stable à basse température ; (2) équilibre thermique stable à haute température ; (3) équilibre thermique instable [RAT-65]

II.1.3.4 Principaux paramètres influant sur le passage d'un équilibre stable à instable

Il faut différencier les paramètres de l'essai de fatigue (le mode de sollicitation, le niveau de contrainte, le rapport de charge et la fréquence), la géométrie de l'éprouvette et les propriétés intrinsèques du matériau (thermiques et mécaniques).

II.1.3.4.1 Les conditions d'essai

Le cyclage peut être contrôlé en force (ou contrainte) (le plus fréquemment) ou en déplacement (ou déformation) [RAT-69]. Une baisse du module due à l'élévation de température (observée en DMTA) augmente la dissipation d'énergie dans le cas d'un essai à contrainte imposée, alors que dans le cas d'un asservissement en déformation, cette baisse de module provoque une baisse de la dissipation d'énergie.

II.1.3.4.2 La contrainte appliquée

En augmentant régulièrement la contrainte appliquée (à fréquence donnée), on atteint une contrainte limite (ici σ_5 sur la Figure II-9) au delà de laquelle le matériau ne peut supporter la sollicitation et se trouve dans un état instable. L'énergie dissipée par cycle est fonction du carré de la contrainte imposée [CON-70] (Équation II-1).

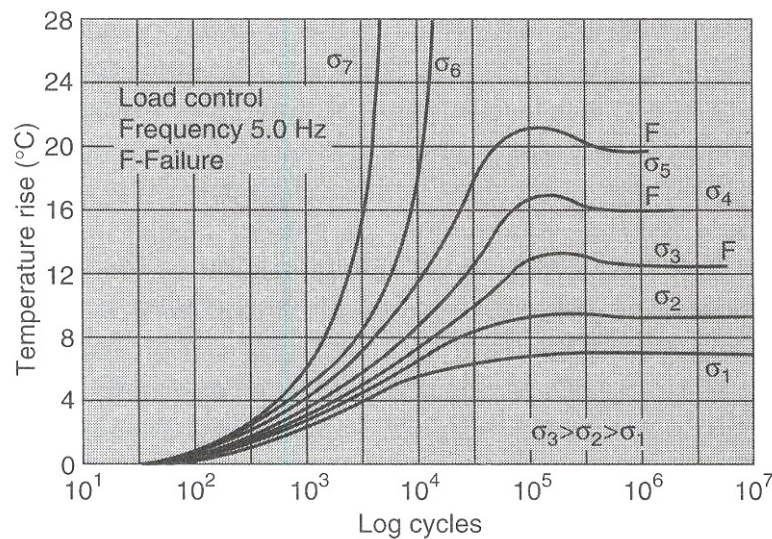


Figure II-9 – Evolution thermique pendant un essai de fatigue à contrainte imposée variable [CRA-74]

II.1.3.4.3 Le rapport de chargement

Il est défini par $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$. Crawford et Benham [CRA-74] expliquent que lors d'un essai de fatigue, une sollicitation alternée en traction/compression ($R = -1$) provoque un échauffement plus important du matériau qu'une sollicitation de même amplitude appliquée uniquement en traction ($R = 0$).

De plus, dans les polymères en général, deux modes de déformation peuvent subvenir : le craquelage et le cisaillement. Compte tenu des critères de plasticité, le craquelage ne peut pas exister en compression, ce qui fait que les durées de vie peuvent être très différentes.

II.1.3.4.4 La fréquence de sollicitation

Comme nous l'avons vu, lors d'un essai de fatigue sur des matériaux viscoélastiques, une partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur. Cette chaleur dissipée est due à la composante visqueuse du polymère qui dépend linéairement de la fréquence (Équation II-3).

De plus, le temps disponible pour évacuer la chaleur entre chaque cycle de déformation est inversement lié à la fréquence de sollicitation.

La Figure II-10 représente les résultats de fatigue pour un polyoxyméthylène. On note sur la gauche (repéré par T) les bris thermiques (dépendant de la fréquence) et sur la droite (sur une seule courbe pseudo-hyperbolique) les bris mécaniques par propagation de fissures. On y voit bien que pour une contrainte de 26 MPa, le matériau se stabilise en température à la fréquence de 1,67 Hz et la rupture survient par bris mécanique. Au-delà, les fréquences 5 et 10 Hz mènent à l'instabilité et à la rupture thermique de l'échantillon.

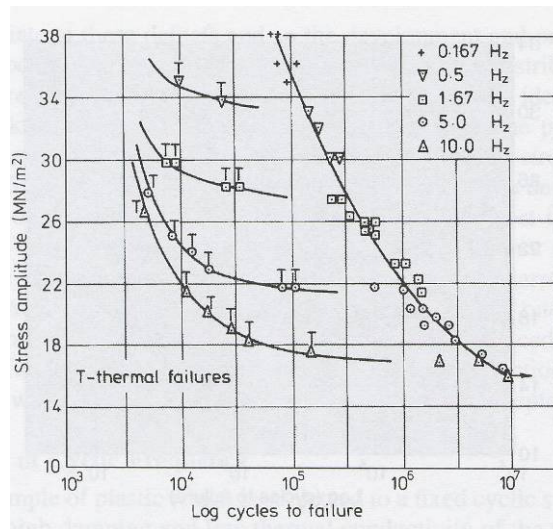


Figure II-10 – Courbe de Wöhler d'un polyacétal. Distinction entre les bris mécaniques et thermiques (notés T). [CRA-74]

II.1.3.4.5 Les dimensions de l'échantillon

La sollicitation de plots de polyuréthanes PEA/MDI/BDO-TMP de différents diamètres (19-29-39 mm) [CHO-97] dans les mêmes conditions permet de regarder l'influence des dimensions sur la tenue en fatigue en compression. Le plus petit plot se stabilise à 69°C et le second à 103°C. Le plus gros quant à lui ne se stabilise pas. L'énergie dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon est toujours supérieure à l'énergie évacuée vers le milieu ambiant, ce qui provoque une augmentation de la température continue jusqu'à atteindre la destruction du matériau.

En général, l'évacuation de chaleur est favorisée par l'augmentation du rapport surface sur volume du matériau (Q augmente).

II.1.3.4.6 Les propriétés thermiques du matériau

Thompson [THO-89] et Hands [HAN-97] décrivent les techniques de caractérisation des propriétés thermiques des polymères. Les grandeurs nécessaires à la compréhension du comportement thermique des matériaux sont :

- La conductivité thermique λ de l'ordre de 0,1 W/m.K [DAS-92] pour les polyuréthanes.

Dashora a étudié l'évolution de la conductivité thermique avec la température. Elle augmente lorsque l'on se rapproche de la température de transition vitreuse du matériau car les échanges de photons à l'origine de la conduction de chaleur, sont accélérés par le désordre (quantifié par l'entropie) lié à la transition thermique.

Le maximum de conductivité thermique observé sur la **Figure II-11** correspond à la température de transition vitreuse du matériau.

Il a ensuite appliqué ces théories à des polymères linéaires amorphes [DAS-96] et à des élastomères [DAS-94]

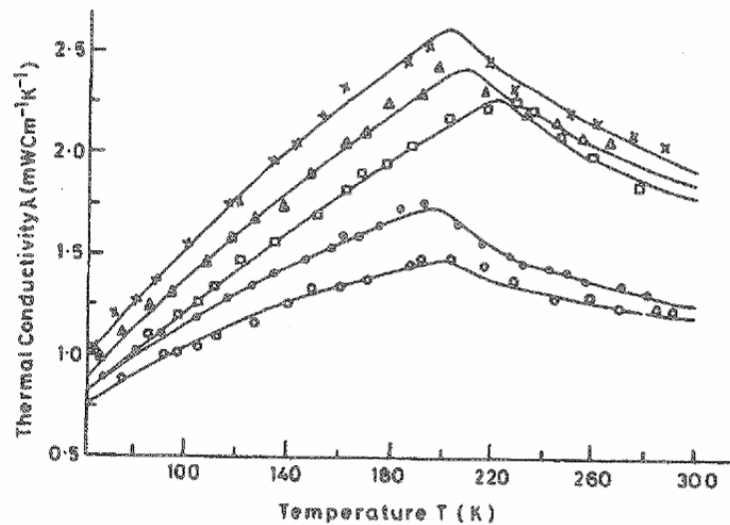


Figure II-11 – Variation de la conductivité thermique avec la température pour différents élastomères [DAS-94]

- La chaleur spécifique C_p de l'ordre de 2000 à 3000 J/kg.K [THO-89]

En prenant en compte la masse volumique ρ du matériau, de l'ordre de 1000 à 1200 kg/m³, nous accédons à :

- La diffusivité $\alpha = \lambda / (\rho \cdot C_p)$ des matériaux polyuréthane, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-7}$ m²/s.

En dehors de ces propriétés thermiques intrinsèques du matériau, il faut modéliser les échanges thermiques ayant lieu lors d'un essai de fatigue et donc s'intéresser au système dans son ensemble.

II.1.3.4.7 Les propriétés mécaniques du matériau

Les propriétés mécaniques statiques, telle que la dureté par exemple, et dynamiques dans le domaine viscoélastique sont importantes.

Une dureté plus grande à la température ambiante diminue à contrainte donnée l'enfoncement de l'échantillon, et réduit donc la dissipation d'énergie ($W'' = \pi \cdot \sigma_0^2 \cdot J''$ avec $J(t) = \epsilon(t) / \sigma_0$) et l'échauffement initial du matériau [CLI-92].

Cependant, du fait d'évolutions qui peuvent être différentes des modules élastiques E' ou visqueux E'' avec la température pour plusieurs matériaux, des rigidités ou des duretés identiques à température ambiante ne correspondent pas forcément à des échauffements similaires sous une même sollicitation cyclique.

De même, un matériau possédant une bonne tenue à haute température pourra avoir une tenue en fatigue supérieure. Plus la température de fusion des SR est élevée, plus il faut chauffer pour avoir un bris thermique. Il est en fait important de trouver un compromis entre les propriétés à haute température et la capacité du matériau à s'échauffer.

II.1.4 Phénomènes responsables de la rupture en fatigue

- Dans le cas d'une rupture mécanique, un seul paramètre est responsable de la destruction du matériau : la contrainte ou la déformation subie par l'échantillon. Cette sollicitation est responsable de la dissipation par déformation plastique et du phénomène d'amorçage et de propagation de fissures.

- Or un matériau élastomère s'échauffe quand il est soumis à une sollicitation cyclique et peut atteindre des températures élevées. Dans le cas de fatigue thermique, ce paramètre doit également être pris en considération. La température excessive est-elle la seule responsable de la destruction du matériau ?

- Essais effectués en isotherme

Une augmentation des transferts thermiques vers le milieu extérieur (par exemple en utilisant un courant d'eau régulé à 27°C) provoque une augmentation d'un facteur 10 de la durée de vie d'un échantillon de polypropylène testé en fatigue en traction-compression. [CAI-96]

Le même résultat est obtenu en isotherme à 29°C sous air. La tenue en fatigue en traction/compression d'un échantillon de polyester est multipliée par 5 par rapport à un essai effectué sans contrôle de température. [BRO-72]

- Essais avec introduction de périodes de repos, ou essais interrompus

Des périodes de repos sont appliquées afin de dissiper une partie de la chaleur pendant lesquelles une cicatrisation est possible. Dans le cas de thermoplastiques (polystyrène), ces périodes peuvent permettre une certaine restauration ou réparation des propriétés par diffusion et reptation des macromolécules [HER-90] [BAL-95].

Stinkas et Ratner [STI-62] ont réussi à augmenter de 50% la durée de vie du PA6-6 et de 600% celle du PVC en imposant des périodes de repos de l'ordre de 20 minutes lors de sollicitations en traction.

Dans le même ordre d'idée, *Liu et al.* [LIU-89] ont mis en évidence pour un polyuréthane segmenté (SPU) PTMO/MDI/BDO que le mélange de phase qui a lieu lors d'un essai de fatigue est partiellement réversible et donc que le matériau peut recouvrer une partie de ses propriétés. Ils quantifient les proportions de phases rigides et intermédiaires par thermoluminescence et observent que l'augmentation de phase intermédiaire, constituée de segments rigides et de segments souples, obtenue pendant 10^6 cycles de fatigue à 25% de déformation à 2 Hz disparaît en partie par démixtion après 30 jours de repos après essai.

- Essais pour simuler l'échauffement

Gent et Hindi [GEN-88] ont chauffé des élastomères à base de styrène et de butadiène par micro-ondes à 2450 MHz. Ils obtiennent les mêmes phénomènes de destruction interne que ceux observés lors d'un essai de fatigue en compression à 30 Hz, les températures de rupture étant les mêmes dans les deux cas.

On voit bien que les théories de cumul de dommages ne sont pas valables dans le cas de la rupture thermique. Le fait de ne pas forcément obtenir une durée de vie infinie pour des essais contrôlés en température montre bien que des évolutions structurales propres au matériau doivent se produire avant d'atteindre la température critique qui ne serait pas l'unique responsable de la rupture.

Le calcul des énergies dissipées montre, en effet, qu'une partie seulement de l'énergie mécanique est transformée sous forme de chaleur, la fraction restante pouvant par exemple être consommée par des changements de conformation, des ruptures et des désenchevêtrements de chaînes macromoléculaires.

Angèle Chomard [CHO-97] a calculé que 35 à 50% de l'énergie dissipée dans le matériau SPU est transformée sous forme de chaleur et donc que le reste participe à la fatigue mécanique. Ces valeurs restent approximatives car seule la température au cœur du plot a été utilisée alors qu'il existe un gradient de température à l'intérieur du plot.

II.1.5 Modification des structures et des propriétés lors des essais de fatigue

Des analyses ont été faites sur des matériaux ayant subi des sollicitations répétées pour mieux comprendre les modifications structurales induites par la fatigue. Le but de ces recherches est d'établir une relation entre des changements de propriétés macroscopiques et des changements structuraux au niveau moléculaire des matériaux testés en fatigue. De telles corrélations peuvent par exemple être utiles dans le but d'améliorer les propriétés dynamiques d'un matériau polymère à travers une modification de sa structure moléculaire.

II.1.5.1 Fatigue mécanique (à température constante)

La fatigue sous sollicitation cyclique s'accompagne d'un changement des caractéristiques du matériau par la création de micro-vides et de fissures. Ces modifications sont étroitement liées à des évolutions au niveau moléculaire et structural : modification de la cristallinité et de l'organisation structurale, coupures de chaînes...

Tous les essais sont réalisés en traction simple afin d'utiliser des éprouvettes avec un rapport surface sur volume maximum pour ne pas échauffer le matériau.

II.1.5.1.1 Cristallisation sous contrainte du matériau

Pour les matériaux PU, la fatigue mécanique peut induire une cristallisation des segments souples et une légère augmentation du module au plateau caoutchoutique E' (phénomène de « *stress-hardening* »). Sakurai et al. [SAK-94] expliquent que certaines chaînes de PTMO (linéaires de masse 2000 g/mol) gênées par les micro-domaines de SR, ne peuvent cristalliser lors de la synthèse du polyuréthane. Par contre, sous sollicitation cyclique entre 90 et 110% de déformation à 10 Hz pendant 10^5 cycles à 20°C et 40% d'humidité relative, ces micro-domaines rigides se dissocient, donnant une mobilité suffisante aux SS pour se réorganiser et cristalliser.

L'évolution avec le temps après l'essai de fatigue des propriétés en analyses mécaniques dynamiques montre que la cristallisation dure plus de 24 h et que le matériau n'est stable qu'après 72 h. L'essai de fatigue a permis de créer des germes et/ou favorisé la cristallisation à partir de germes déjà existants, qui vont ensuite croître avec le temps après la sollicitation. Ces résultats sont confirmés par DSC (la comparaison de courbes avant et après fatigue montre l'apparition d'un pic de fusion marqué vers 30°C). Le SAXS montre que la structure est anisotrope après fatigue et donc que la sollicitation a une influence à l'échelle nanométrique sur la structure de ce matériau polyuréthane linéaire.

II.1.5.1.2 Adoucissement du matériau

- Les observations (SAXS et SALS) effectuées sur des polyuréthanes-urées segmentés sollicités en fatigue en traction montrent une modification de la structure moléculaire à travers des changements de conformations. Sous certaines conditions, *Shibayama et al.* [SHI-87] ont pu observer une réorientation des chaînes au début de l'essai de fatigue puis l'apparition de déformations irréversibles et de fragmentations de ces chaînes (Figure II-12), conduisant à une diminution du degré de séparation de phases. Cet endommagement de la structure ordonnée provoque alors une baisse de module (adoucissement) qui réduit la résistance à la fatigue du matériau.

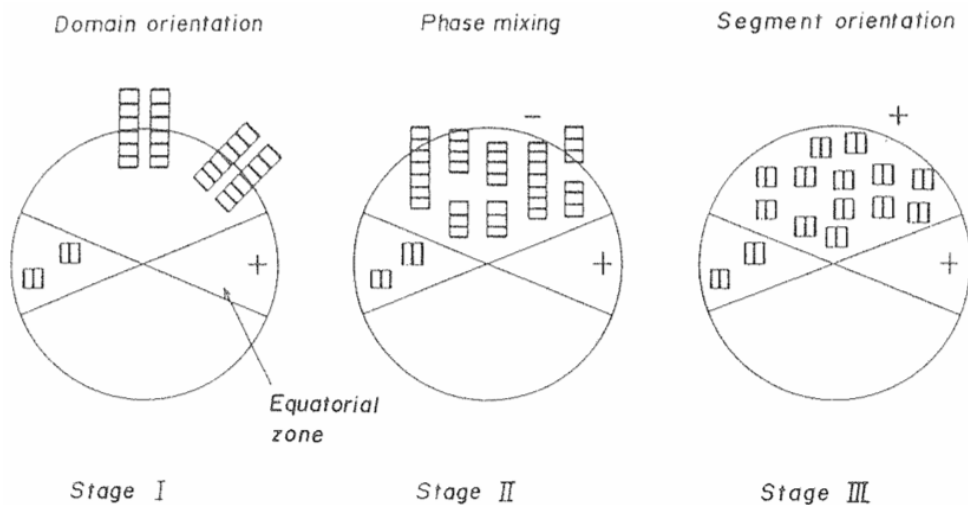


Figure II-12 – Schémas de l'évolution de la structure au cours de l'essai de fatigue. Stage I : Orientation des domaines. Stage II : Mélange des phases. Stage III : Orientation des segments. [SHI-87]

Liu et al. [LIU-89] ont effectué des analyses de thermoluminescence sur des films de polyuréthanes linéaires fatigués à 25% de déformation en traction en isotherme à 2 Hz de PTMO(2000)/MDI/BDO et également des analyses des temps de diffusion des phases par RMN du Solide. Les films ne possèdent pas de déformation résiduelle et n'ont pas présenté d'élévation de température après avoir subi 10^6 cycles.

En thermoluminescence, on note la stabilisation de l'intensité du pic correspondant aux SR. Par contre, le pic de la phase intermédiaire augmente constamment au cours de l'essai de fatigue, montrant qu'il s'agit bien de *micromélange de phases* : des SR formant une phase instable autour des domaines rigides se mélangent à la phase souple, faisant diminuer la proportion de phase souple pure et de phase rigide.

Par écho de spin en RMN du Solide, les temps caractéristiques de relaxation radiale T_2 sont étudiés pour chacune des 3 phases considérées : souple, intermédiaire et rigide. En considérant que les contributions des 3 phases peuvent être décrites par des Gaussiennes, on peut déterminer les proportions de ces mêmes phases avec la durée passée en fatigue (Figure II-13).

La forte augmentation de la phase intermédiaire met en évidence le phénomène de Phase Mixing au sein du matériau en fatigue cyclique sans échauffement.

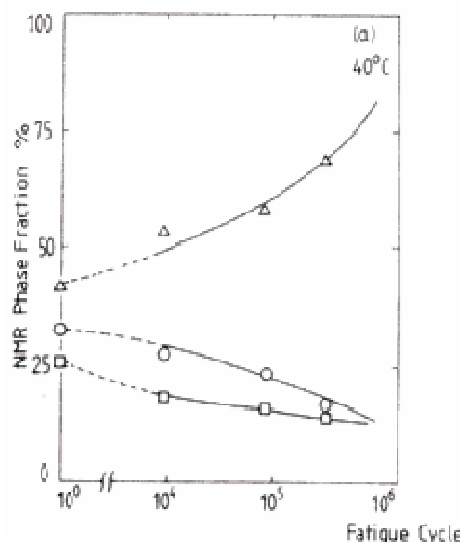


Figure II-13 – Proportions de phases en fonctions des cycles de fatigue.
Souple (ronds) ; intermédiaire (triangles) ; rigide (carrés) [LIU-89]

De même, *Jimenez et al.* [JIM-00] ont étudié en fatigue mécanique en traction des films PU PTMO/MDI/BDO. Un second macrodiol PTMO avec un groupe méthyle sur la chaîne a également été utilisé. Le test de fatigue consiste en une traction cyclique à 20% de déformation à 3Hz pendant 10⁶ cycles, en isotherme.

Comme pour *Liu*, la fatigue se traduit sur les courbes de thermoluminescence par une augmentation de l'intensité du pic associé à la phase intermédiaire. Ce phénomène est moins prononcé pour le matériau dont la phase souple contient un groupe méthyle.

L'ajout de ce groupe méthyle génère un encombrement suffisant de la phase souple pour ne pas observer de cristallisation en DSC. Cette absence de cristallisation permet au PU avec le groupement méthyle d'avoir une meilleure tenue en fatigue que le matériau avec la phase souple à base de PTMO simple. La cristallisation de la phase souple est donc un facteur réduisant dramatiquement la résistance à la fatigue mécanique.

Ceci montre que l'on a intérêt à réticuler un peu la phase souple dans le cas où elle aurait tendance à cristalliser.

El Fray et Altstädt ont mené une série d'études sur un élastomère thermoplastique (copolyester aliphatique/aromatique) de dureté 55 Shore D et sur un polyuréthane (polyéther Pellethane 55DE®). Ils ont utilisé différentes techniques de sollicitation des échantillons. [EIF-03a] Après détermination du module en statique et de la contrainte à rupture (appelée UTS pour Ultimate Tensile Stress), ils ont utilisé la méthode du SILT (Stepwise Increasing Load Testing) en traction. La contrainte imposée, pour R=0,1 en traction isotherme et à une fréquence de 3 Hz, augmente par palier pendant l'essai (Figure II-14a). Ce type d'essai a pour avantage de toujours mener les éprouvettes, de section 12 mm², à rupture mécanique.

Grâce à l'acquisition de la déformation et de la contrainte, le module dynamique peut être déterminé à chaque cycle. On peut suivre la diminution de module, mais également l'effet de l'incrémentement de la contrainte. Le travail dissipé par cycle n'a par contre pas été exploité, même s'il est clair qu'il augmente avec la charge imposée (Figure II-14b).

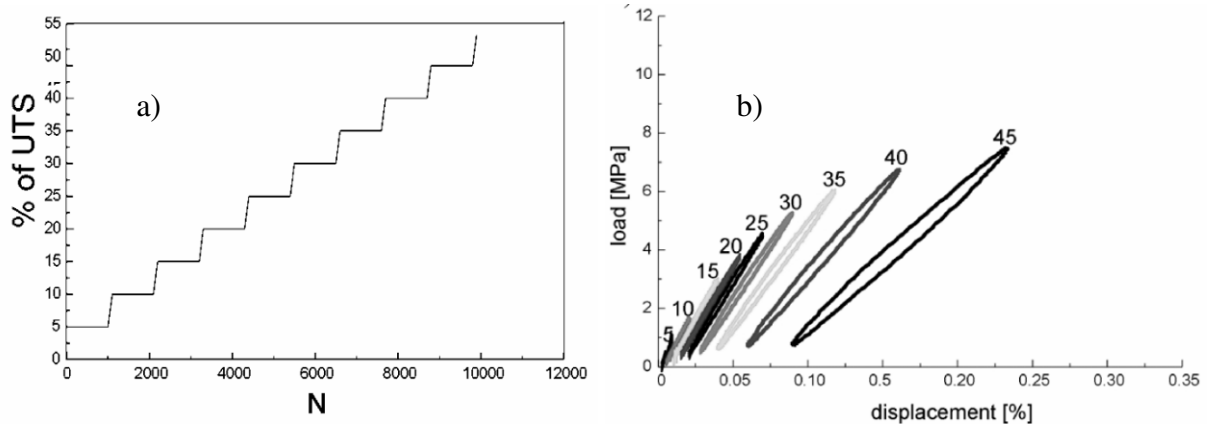


Figure II-14 – a) Profil de contrainte subie par l'éprouvette au cours de l'essai.
b) Hystérèses pour chaque niveau de chargement pour un copolymère à 60% de SR [EIF-03a]

[EIF-03b] Les échantillons sont aussi sollicités en mode SLT (Single Load Test ; un seul niveau de chargement). La contrainte appliquée correspond à la charge induisant une chute de 5% du module dynamique et a été mesurée par SILT précédemment.

Le test de fatigue est composé de 100.000 cycles à 1 Hz à 24°C dans l'air. L'influence du taux de SR sur le 50.000^{ème} cycle est représentée sur la **Figure II-15**. Comme attendu, on observe une augmentation du module dynamique avec le taux de SR.

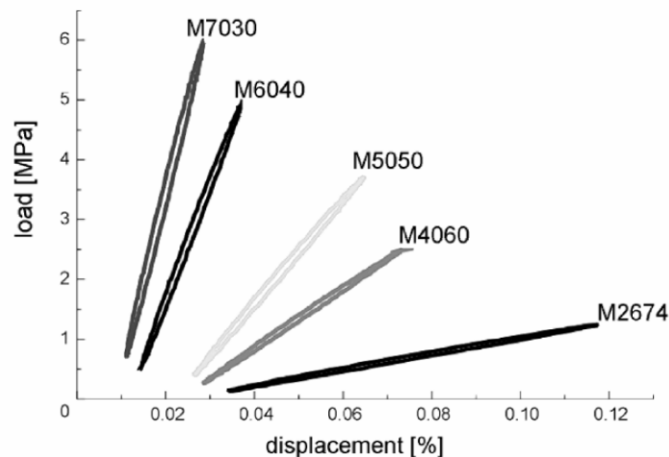


Figure II-15 – 50.000^{ème} cycle pour des échantillons dont le taux de SR varie entre 26 et 70%. Les 2 premiers chiffres correspondent au taux de SR et les 2 derniers au taux de phase souple [EIF-03b]

Lorsque les matériaux sont destinés à des applications dans le domaine médical, des tests en milieu aqueux représentatif du corps humain peuvent être réalisés en chambre d'ambiance (**Figure II-16**), à température ambiante comme à 37°C.

Le taux de SR influence les propriétés en fatigue à l'ambiante comme à température plus élevée. Plus ce taux est élevé et plus la résistance à la fatigue du matériau est faible.

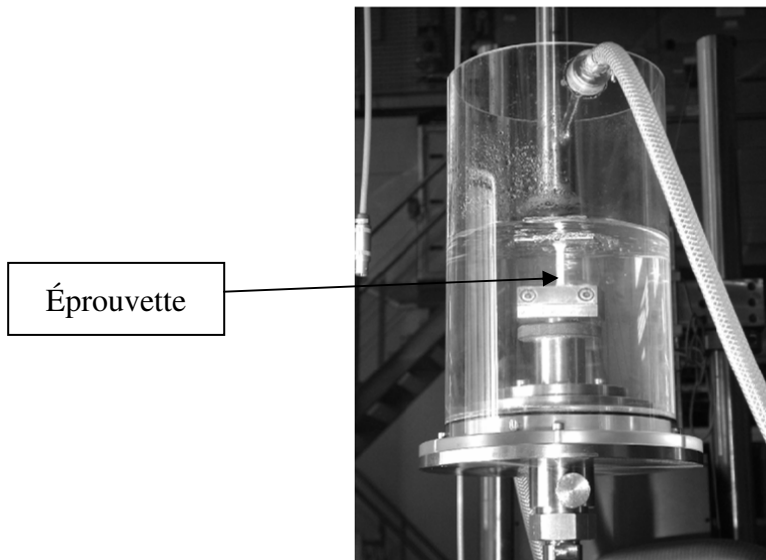


Figure II-16 – Chambre d’ambiance placée sur la machine hydraulique [EIF-06]

[EIF-04] Les matériaux ont finalement été sollicités par la méthode du SIST (Stepwise Increasing Strain Test), qui contrôle en déformation et non pas en contrainte comme le SILT. La déformation imposée, avec $R_\epsilon=0,1$ et à une fréquence de 1 Hz, augmente par palier pendant l’essai (Figure II-17a).

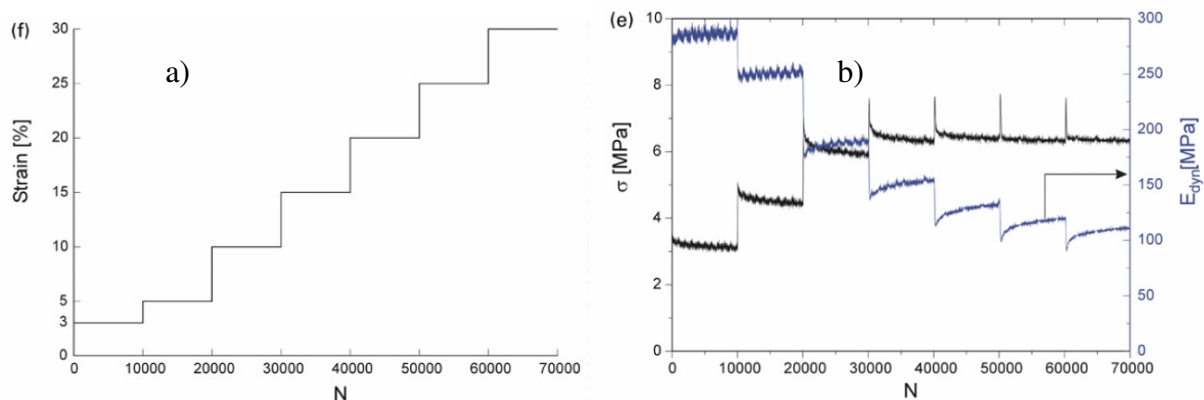


Figure II-17 – a) Profil de déformation subie par l’éprouvette au cours de l’essai.
b) Évolution de la contrainte et du module dynamique pour un copolymère à 60% de SR [EIF-04]

Comme en contrainte imposée, le module dynamique baisse avec l’augmentation de la déformation (Figure II-17b). Cette baisse du module fait qu’une incrémentation de la déformation imposée (en SIST) n’a plus d’influence sur la contrainte maximale atteinte. On observe sur la Figure II-18 qu’à partir de 15% de déformation imposée, la contrainte maximale est quasiment constante, ceci étant dû à une baisse du module dynamique du matériau. Cette baisse peut être expliquée par un adoucissement sous déformation dû à la relaxation de contrainte. Il est causé par l’endommagement de la structure cristalline, d’autant plus fort que le taux de SR est important. Au contraire, les matériaux ayant un plus fort taux de SS subiront moins cette déformation plastique irréversible mise en évidence par la relaxation de la contrainte.

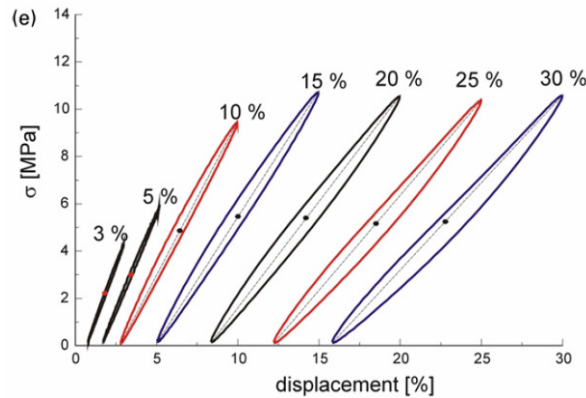


Figure II-18 – Représentation des hystérèses pour chaque niveau de déformation imposée pour un copolymère à 70% de SR sollicité à 24°C [EIF-04]

La tenue en fatigue peut aussi être caractérisée par le suivi de l'avancement de fissure sur des éprouvettes entaillées en suivant la loi de *Paris. Rodriguez et al.* [ROD-94] ont étudié la tenue en fatigue en traction simple de TPU à base de 4 polyols différents/MDI/BDO. L'utilisation de polycarbonate adipate a montré de moins bonnes propriétés de tenue en fatigue que la polycaprolactone, le polytétraméthylène éther glycol ou le polyadipate ester.

Legorju et al. [LEG-02] ont sollicité en fatigue ($R=-1$) des élastomères linéaires naturels et synthétiques. La vitesse d'avancement de fissure est augmentée par la température.

Pour une sollicitation faible, l'endommagement du matériau est très fort. Par contre, pour une sollicitation forte en traction, le matériau est renforcé par cristallisation sous contrainte de la phase souple comme dans le cas de *Sakurai* [SAK-94]. Ceci montre que les phénomènes induits par la fatigue sont nombreux, propres à une sollicitation et un matériau donné, et peuvent parfois être opposés.

Si une sollicitation mécanique répétée peut amener à une cristallisation sous contrainte du matériau, elle génère plus souvent un adoucissement du matériau lié à des réarrangements et/ou des ruptures de chaînes. Dans les matériaux polyuréthane, l'adoucissement est lié à un micromélange de phases. Initialement, les phases souples et rigides sont généralement bien définies. La sollicitation mécanique peut avoir pour conséquence de faire migrer des segments d'une phase dans l'autre. La création d'une phase intermédiaire fait baisser l'effet renforçant des domaines rigides et mène donc à une baisse du module mécanique.

Des essais à chargement ou déplacement imposés ont été mis au point afin d'étudier l'évolution du module avec la grandeur imposée. Ce type de test pourra être utilisé afin de porter à rupture les échantillons des formulations de notre étude.

A présent, voyons l'influence de l'auto-échauffement, ajoutée à la mécanique, sur la structure en étudiant les conséquences des essais de fatigue thermomécanique.

II.1.5.2 Fatigue thermomécanique

Dans le cas de la fatigue thermomécanique, en plus des évolutions structurales qui peuvent survenir, nous devons également prendre en compte l'effet de l'augmentation de la température sur les propriétés des matériaux.

Dans le cadre d'essais de fatigue à chargement non symétrique ($-1 < R < 0$), l'échantillon subit de manière constante la charge moyenne de l'essai, à laquelle se surimpose la sollicitation de fatigue. Afin d'étudier cette composante constante, des essais de fluage peuvent être mis en place.

Crawford et al. [CRA-98] ont étudié les changements structuraux d'un système (linéaire) PTMO/MDI/BDO liés à la **relaxation** de 240h à 100% de déformation à température ambiante. La déformation résiduelle peut aller jusqu'à 50%. Ces tests ont montré que des réorganisations ont lieu au sein du matériau :

- La disparition du pic de réorganisation vers 70°C après 240h à 100% de déformation en fluage à la température ambiante est considérée comme une diminution de la pureté des phases.

Les résultats sur des TPU mélangés avec du PP par *Bajsic et Rek* [BAJ-04] [BAJ-07] montrent que le **fluage** et la recouvrance sont accélérés avec la température. Des essais de fluage effectués à différentes températures ont permis de faire la correspondance Temps-Température pour ces matériaux.

- Le décalage du pic de réorganisation de +50°C après 240h de recuit à 76°C (pic de réorganisation initial) est considéré comme augmentant le degré de microséparation de phases ou comme une amélioration de l'ordre à courte échelle des segments rigides.

Nous avons vu que la sollicitation cyclique sans échauffement a une influence sur la structure. Nous voyons à présent que la contrainte moyenne de l'essai (correspondant à un fluage) mais également un recuit simple, peuvent apporter des modifications de la structure, améliorant ou pas sa qualité, vis-à-vis des propriétés recherchées.

Fitzgerald et al. [FIT-92] ont mené des essais de fatigue en compression (30Hz et 8kg±4kg) sur des matériaux élastomères PDMS chargés avec de l'oxyde d'aluminium (échantillons de diamètre 12 mm et hauteur 12mm). Ce niveau de sollicitation a été choisi pour obtenir une très faible élévation de la température et cela pour différentes températures extérieures (entre 163 et 218°C). Ces essais ne correspondent pas réellement à de la fatigue thermique puisque la température est un paramètre extérieur à l'échantillon et non de l'auto-échauffement. Ils permettent néanmoins de séparer l'influence de la température de celle de la charge appliquée. Les auteurs ont ainsi constaté que le phénomène de rupture des liaisons est accéléré lorsque la contrainte ou la température appliquée en fatigue augmentent. Ces auteurs vérifient donc que ce sont à la fois l'énergie mécanique et l'énergie thermique qui sont responsables de l'amorçage et de la propagation des réactions de dégradation du matériau.

Visser et al. [VIS-96] ont montré, lors d'un essai de fatigue en compression (30Hz à 218°C) sur un élastomère PDMS et P(DPS-co-DMS), que la compétition entre les phénomènes de scission des chaînes et de réticulation chimique dépendait du taux de diphenylsiloxane présent dans l'élastomère. Cette compétition s'avère d'autant plus complexe à caractériser pour un polyuréthane vu le nombre de transitions thermiques envisageables.

Plus intéressante est l'étude faite par *Mead et al.* [MEA-87] sur l'influence de la fatigue thermique en compression ($f = 6,5$ Hz et $R = 0,1$, cubes de 63,5 mm de côté et contrainte maximale de 6,6 MPa) sur les propriétés mécaniques d'un polyuréthane-urée. Un certain nombre d'expériences leur ont permis de conclure que la rupture de l'échantillon est avant tout thermique (3 formulations polyuréthane-urées différentes : **Figure II-19a**) car l'augmentation de température de l'échantillon provoque la fusion des domaines rigides qui, de ce fait, n'assurent plus leur rôle de renforcement du matériau. Des analyses de gonflement montrent qu'il n'y a pas de changement de la densité de réticulation, pas de rupture de liaisons uréthane ou urée, et ceci malgré une diminution du module au plateau caoutchoutique E' (**Figure II-19b**).

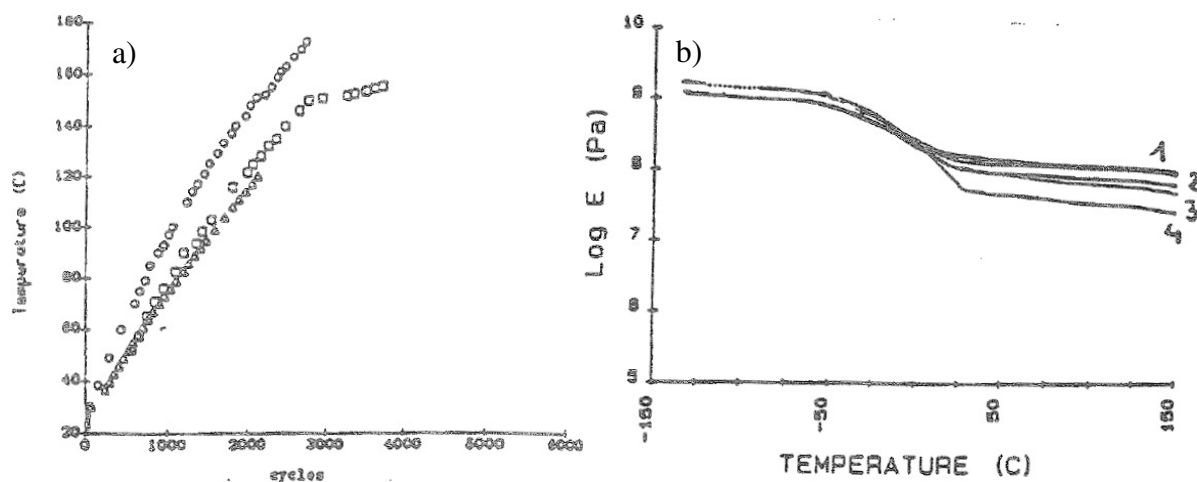


Figure II-19 – a) Évolution des températures internes de 3 échantillons testés en fatigue en compression b) Effet de la fatigue sur le module élastique E' 1) non fatigué, après 2) 3214 cycles, 3) 4284 cycles, 4) rupture thermique après 5355 cycles [MEA-87]

L'augmentation de la T_g des SR (qui passe de 175 à 205°C) en DSC, sous l'effet des cycles subis et de l'auto-échauffement, peut être expliquée par une augmentation du degré de séparation de phases ou par une meilleure organisation des domaines rigides amorphes.

La baisse du module élastique E' ne peut être expliquée dans ce cas par la dissociation des liaisons uréthane et urée sous forme de d'isocyanates, alcools et amines car aucun nouveau pic n'est observé en spectroscopie infrarouge. Ce phénomène a pourtant été observé par *Saunders* [SAU-66] et *Ballisteri* [BAL-80]. Dans le cas de *Mead et al.* [MEA-87], la baisse de module est donc liée à la perte d'organisation des domaines rigides. Ce phénomène est amplifié par la température et la rupture de l'échantillon a lieu lors du passage au dessus de la température de fusion des SR.

Différents paramètres liés à la formulation ont une influence sur la tenue en fatigue thermomécanique des élastomères polyuréthane :

- La longueur du macrodiol

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de ce paramètre. Avoir un macrodiol de masse comprise entre 2000 et 3000 g/mol permet d'augmenter les enchevêtrements au sein de la matrice souple et ainsi de réduire cet adoucissement [RED-78]. Le degré de séparation de phases le plus important est également obtenu avec un macrodiol de masse comprise entre 2000 et 3000 g/mol. [SEE-75a] [SEE-75b] [PET-85a] [PET-85b] [JIM-00]

-La nature du diisocyanate

Kogelnik et al. [KOG-90] ont comparé trois formulations à base de trois isocyanates différents : NDI, TDI et MDI, pour trois taux de NCO différents. Les essais ont été réalisés à 2 et 10 Hz, sur des plots de hauteur 25 mm et diamètre 18 mm, en compression de 10 à 40% pendant 10^6 cycles.

Pour une sollicitation à fréquence *faible* (2 Hz à déformation imposée), les tests ne montrent pas d'échauffement significatif de l'échantillon car la chaleur peut se dissiper aisément. L'essai mène souvent à une perte de 10% du module du matériau environ.

Pour une fréquence plus élevée (10 Hz à contrainte imposée), l'échauffement est important, mais non précisé. La formulation NDI/Ester/BDO est celle qui montre les meilleurs résultats. Elle montre les pertes de travail par cycle les plus faibles. L'autoéchauffement est réduit ce qui permet à l'échantillon d'avoir une durée de vie plus importante. L'évolution de la dissipation viscoélastique par cycle et du travail dissipé total est représentée pour chaque essai.

Les matériaux PU contenant TDI/Ether(PTMO)/MBOCA montrent de fortes pertes de travail, d'autant plus que la formulation a un taux de NCO élevé (matériau plus rigide).

Les mélanges polyesters PEBA/MDI/BDO quant à eux ne supportent pas le test mené à 10 Hz car les pertes sont trop importantes.

-L'influence de la géométrie de l'éprouvette

Les dimensions précises sont déterminées en fonction du type d'équilibre thermique que l'on recherche (stable ou instable) et le rapport hauteur sur surface d'appui est important pour limiter le flambage des échantillons. Si les surfaces peuvent être graissées, l'effet tonneau (« barreling ») peut être fortement diminué et on peut donc obtenir une sollicitation plus homogène (pas de traction des parois des plots dans le sens radial).

[CHO-97] Angèle Chomard a réalisé un test de fatigue similaire à celui décrit dans la norme *NF T 46-045* (essais de flexométrie à compression), en sollicitant des éprouvettes cylindriques de diamètre 39mm et hauteur 39mm sous 10 Hz avec une contrainte imposée de 5,7 MPa qu'elle a déterminée comme étant la plus proche de la sollicitation réellement subie par le matériau pour l'application industrielle. Les matériaux sont des PU PEA/MDI/BDO. Les éprouvettes cylindriques sont recommandées par cette norme pour évaluer l'élévation de température et la résistance à la fatigue d'un matériau élastomère.

- Le rapport global NCO/OH

Angèle Chomard [CHO-97] a étudié l'influence de l'augmentation de l'index NCO/OH de 1,00 à 1,06. La tenue en fatigue est améliorée, la masse molaire du polyuréthane final est augmentée, ainsi que la dureté, le module et des SR mieux organisés. En revanche si ce rapport augmente trop, il y a des risques de fissuration et un compromis entre tenue mécanique et mise en œuvre est nécessaire.

-La réticulation de la phase souple par l'utilisation d'un polyol de fonctionnalité supérieure à 2

De manière générale, ajouter des nœuds de réticulation empêche le glissement des chaînes et limite le fluage. En effet, ces glissements de chaînes accélèrent la dissipation d'énergie qui mène à un échauffement important au sein du matériau. La baisse de module sous charge cyclique est donc diminuée en insérant des nœuds de réticulation, le phénomène d'*adoucissement* est ralenti. [MED-91]

De plus, la cristallisation des SS est fortement réduite et la flexibilité du PU est ainsi améliorée [HEP-91]. Ainsi il est bon d'utiliser un macrotriol en complément d'un macrodiol dans la composition de la phase souple.

- La réticulation de la phase rigide par l'emploi d'un polyisocyanate de fonctionnalité supérieure à 2

L'utilisation d'un MDI de fonctionnalité très faiblement supérieure à 2 (2,017) permet de créer une réticulation au sein du matériau et ainsi de diminuer le phénomène d'adoucissement en dynamique. Mais la réticulation crée du désordre dans les domaines rigides, l'arrangement après cristallisation est moins bon, ce qui entraîne une baisse du module et donc une augmentation de la dissipation au sein du matériau. [GIL-84] Cette solution n'est donc pas privilégiée pour des applications en fatigue thermomécanique.

- La réticulation de la phase rigide par le remplacement d'une partie de l'allongeur de chaînes par un réticulant

Le remplacement d'une partie de l'allongeur de chaînes BDO par le TMP, un triolcool, permet d'ajouter des réticulations chimiques dans le matériau. La réticulation permet une baisse de l'adoucissement mais une baisse du module initial à cause de la moins bonne organisation des domaines rigides (destruction de liaisons intermolécules fortes). Au final, tout comme avec une réticulation par un diisocyanate de fonctionnalité supérieure à 2, les propriétés mécaniques dynamiques ne sont pas réellement modifiées [CHO-97].

D'après ces différents résultats, on peut établir que c'est une combinaison de la contrainte mécanique appliquée et du recuit thermique provoqué par l'essai de fatigue qui provoque des changements irréversibles de structures et de propriétés. Les mécanismes qui vont ensuite dominer dans la dégradation des matériaux soumis à une contrainte cyclique et une température élevée sont gouvernés par la composition chimique du polymère et son vieillissement. Les phénomènes expliquant la baisse de module du matériau sont la perte d'organisation des domaines rigides, le micromélange de phases ainsi que la fusion des domaines rigides organisés.

L'enfoncement du matériau sous sollicitation mécanique dynamique en compression amène de la friction entre les chaînes polymères. Ces frottements sont à l'origine d'une dissipation d'énergie. Elle est principalement convertie en chaleur, mais peut également mener à des réorganisations et/ou des ruptures de chaînes. La tenue en fatigue thermomécanique d'un échantillon est donc liée à la limitation de cette dissipation d'énergie. Deux paramètres sont importants :

- un module de compression élevé pour limiter l'enfoncement. L'augmentation du taux de segments rigides augmente la dureté et le module du matériau. Il faut adapter la formulation pour avoir le module initial maximum pour une dureté donnée.
- un angle de perte δ faible pour avoir un amortissement faible. Deux paramètres sont importants pour avoir un angle δ faible à température ambiante :
 - une Tg de la phase souple basse par augmentation de la longueur du polyol ou par amélioration de sa pureté ;
 - une séparation de phase idéale pour que le pic de $\tan \delta$ observé en DMTA ait une largeur à mi-hauteur faible.

II.1.6 Modélisation des échanges thermiques lors des essais de fatigue thermomécanique

Le travail dissipé W'' à chaque cycle de fatigue peut conduire à des modifications structurales et à la transformation sous forme de chaleur. La quantité de chaleur est usuellement définie comme un terme source à l'intérieur de l'échantillon Q^+ .

Différents auteurs se sont intéressés au taux de transformation de l'énergie dissipée sous forme de chaleur Q^+/W'' . Pour cela, ils ont quantifié d'une part l'énergie totale dissipée W'' et d'autre part les échanges thermiques que subit l'échantillon dans le système.

Kogelnik et al. [**KOG-90**] ont travaillé, par le modèle d'*Ærtel*, sur l'estimation de l'autoéchauffement final en fonction de l'énergie dissipée par cycle dans l'échantillon. Ils ont supposé que la totalité du travail mécanique dissipé est convertie en chaleur. Ils ont également isolé thermiquement les contacts avec les mors et supposé que la seule perte d'énergie se fait par échange convectif sur la surface de l'échantillon. L'autoéchauffement est légèrement surestimé par cette méthode, notamment car l'isolation thermique des mors n'est pas parfaite.

Pour un système dans lequel les échanges thermiques liés aux contacts entre l'échantillon et les mors de fatigue ne sont pas négligeables, alors ce modèle surestimera fortement l'autoéchauffement du matériau.

Molinari et al. [**MOL-96**] ont établi un modèle de prévision de l'autoéchauffement et du passage entre équilibre thermique stable et instable pour des TPE PEBAX[®]. Ce sont des copolymères multiséquences polyamide-polyether. Ils estiment que la totalité du travail mécanique dissipé se transforme sous forme de chaleur, mais sans montrer de résultats expérimentaux. L'évolution thermique des modules de conservation G' et de perte G'' sont pris en compte dans le modèle. Par la suite, *Handa et al.* [**HAN-99**] ont également estimé que la totalité de l'énergie dissipée se transforme sous forme de chaleur. Ils ont travaillé sur des polyamides renforcés fibres de verre.

Rittel et al. [**RIT-00a**] [**RIT-00b**] ont utilisé un logiciel de modélisation thermique par éléments finis afin de simuler l'autoéchauffement sous contrainte de matériaux thermoplastiques PC et PMMA. Ils ont supposé une conduction parfaite entre les surfaces planes du plot sollicité et les mors de compression en acier. La couronne du plot subit une convection naturelle avec l'air. La conductivité thermique λ , la capacité calorifique C_p et la densité ρ des matériaux ont été déterminées. Le taux de transformation sous forme de chaleur utilisé est de 50%. L'utilisation de 50% du travail mécanique dissipé à chaque cycle comme terme source permet de simuler l'autoéchauffement des matériaux. La montée en température ainsi que la température de stabilisation sont bien décrits.

Ils concluent que le reste du travail dissipé est affecté à des modifications structurales. Les propriétés mécaniques étant constante à la stabilisation de l'échantillon, ces modifications ne peuvent être considérées comme de la plasticité.

A noter que tous ces auteurs ont proposé des modélisations avec des caractéristiques thermophysiques toutes constantes ou indépendantes de la température.

Ces travaux ouvrent la possibilité de la quantification de la conversion en chaleur du travail mécanique dissipé, au travers de la prise en compte de tous les échanges thermiques pouvant avoir lieu dans le système. Ce système, qui est ici le dispositif de fatigue utilisé, sera présenté dans la partie suivante. Y seront également décrits les deux types d'essais de fatigue thermomécanique mis au point : à chargement constant et à chargement par palier.

II.2 Mise au point de l'essai de fatigue thermomécanique

II.2.1 Description du dispositif de fatigue en compression

La machine servohydraulique Zwick/Roell n°1853 utilisée pour effectuer les essais de fatigue est représentée à la **Figure II-20**. Le déplacement du vérin, contrôlé par une servovalve, permet d'effectuer des essais asservis en force ou en déplacement. Le réglage des gains permet d'imposer des sollicitations carrées, sinusoïdales ou triangles à l'échantillon. La force maximale est limitée par la capacité du capteur à 20 kN. La servovalve peut contrôler une sollicitation jusqu'à 40 Hz.



Figure II-20 – Photos a) de la machine de fatigue et b) du plot entre les mors de compression.

Un ordinateur permet le réglage des paramètres d'essai et l'acquisition des grandeurs mesurables. Le mors supérieur est fixe et le déplacement du mors inférieur assuré par le vérin hydraulique est mesuré par un capteur LVDT.

II.2.2 Définition des conditions d'essai du test standard

II.2.2.1 Définition des paramètres de l'essai standard

Le test est effectué sur des cylindres ayant un diamètre moyen de 39 mm et une hauteur moyenne de 36 mm. Le test complet est composé de différentes séquences. Il s'agit tout d'abord de mesurer le module statique en compression uniaxiale du plot sur 2 cycles à 10 mm/min, ainsi que l'énergie dissipée lors d'un cycle.

La seconde étape est le test de fatigue thermomécanique proprement dit. Les cylindres sont sollicités en compression entre les faces planes, comme sur la **Figure II-20b**. La sollicitation sinusoïdale comprime le matériau à force contrôlée, entre 400 et 4000 N, soit entre 0,33 et 3,35 MPa (σ_{\max}). Le rapport de charge R est donc de 0,1. La fréquence peut varier entre 1 ou 27 Hz. Le choix de la force maximale et de la fréquence de l'essai a été effectué en raison des conditions réelles de l'application visée. De plus, il est possible de suivre la température grâce à 5 thermocouples gainés de type J ou K et de diamètre 0,25 mm et/ou 1 mm. Ceux-ci peuvent être positionnés en différentes positions radiales ou longitudinales du plot (**Figure II-21**).

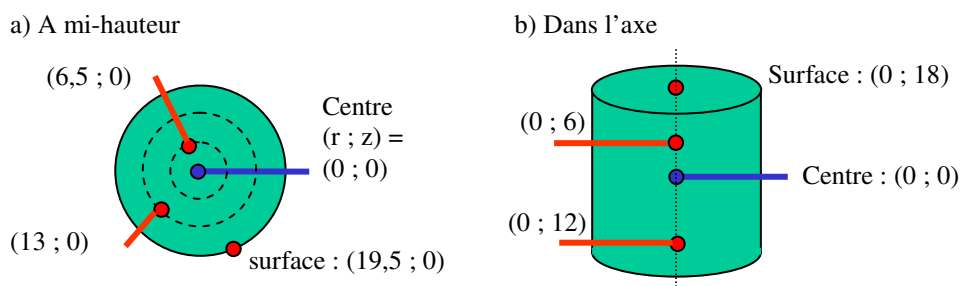


Figure II-21 – Schéma des TC positionnés en positions a) radiales à mi-hauteur du plot et b) longitudinales dans l'axe de symétrie.

Au cours de l'essai, d'une durée maximale de 300.000 cycles (environ 3 h), 21 acquisitions de 10 cycles sont effectuées. Elles permettent de suivre, par l'intermédiaire de l'évolution des hystérèses tout au long de l'essai, l'évolution des propriétés dynamiques de l'échantillon dans les conditions du test de fatigue (**Figure II-22**) : module dynamique E_{dyn} , déformation maximale, angle de perte δ , travail mécanique dissipé W'' .

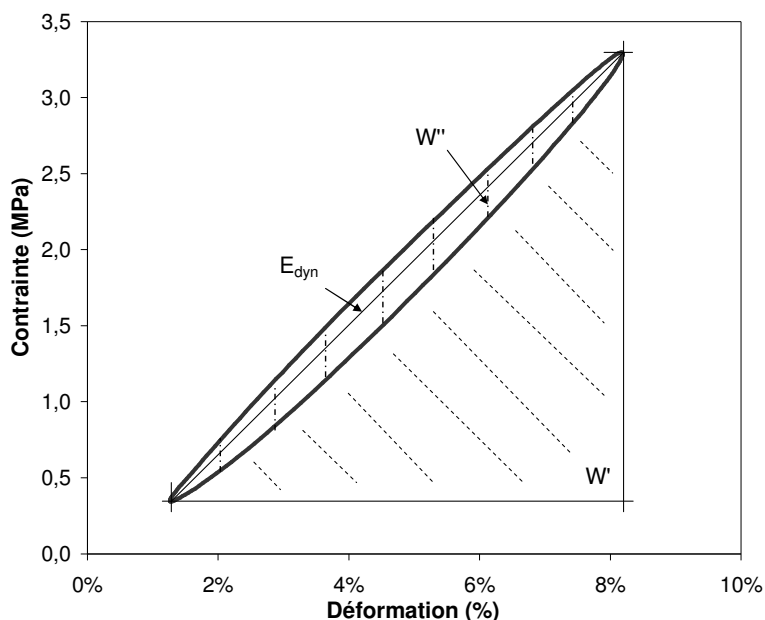


Figure II-22 – Représentation d'un cycle de l'essai de fatigue, à $T=22^{\circ}\text{C}$. L'aire de l'hystérèse correspond à l'énergie dissipée W'' durant le cycle.

Automatiquement après l'arrêt de la sollicitation en fatigue, le plot est comprimé à la charge moyenne de l'essai, soit 2200 N, afin de suivre le refroidissement du plot à l'aide des mêmes thermocouples.

La dernière étape consiste à remesurer le module statique en compression du plot après l'essai de fatigue et le retour à la température ambiante de l'échantillon. L'éventuelle perte de hauteur du plot liée à l'essai de fatigue est également mesurée.

La sollicitation en fatigue génère un autoéchauffement du matériau, principalement au cœur, en raison de la transformation d'une partie du travail mécanique sous forme de chaleur. La température au sein du matériau peut donc se stabiliser ou non en fonction de nombreux paramètres : géométrie du plot, paramètres de l'essai (fréquence, force imposée...), maturation, formulation et synthèse du matériau...

La **Figure II-23a** est une photographie d'un plot de la formulation Adilithe III[®] avant l'essai de fatigue. Sous une sollicitation de force maximale 4kN à 20Hz, la température se stabilise à une température de 135°C dans le plot et celui-ci a pris une forme de tonneau et révèle une part de déformation plastique (**Figure II-23b**). Par contre, pour une sollicitation de force maximale 5kN à 20Hz, la température ne stabilise pas et le plot éclate au-delà de 180°C (**Figure II-23c**).

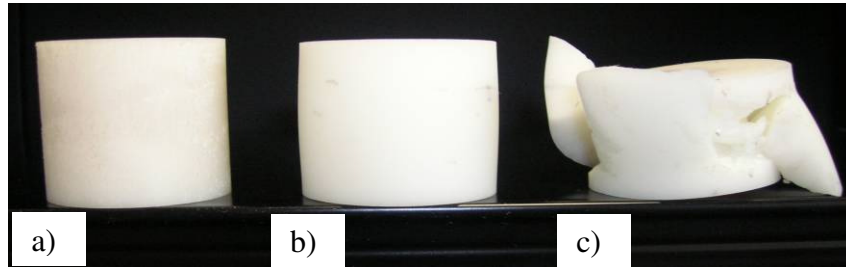


Figure II-23 – Photographies de plots de la formulation Adilithe III[®] a) avant l'essai de fatigue, b) après un essai à 4 kN et 20 Hz et c) après un essai à 5 kN et 20 Hz.

A noter également qu'en dehors du test standard ($F_0=4$ kN, $R=0,1$ et $f=27$ Hz), d'autres essais seront effectués en faisant varier un ou plusieurs de ces paramètres.

Par exemple, un test avec une fréquence de 1 Hz permet de limiter fortement l'autoéchauffement et ainsi de considérer que le test induit alors seulement de la fatigue mécanique, et non thermomécanique.

II.2.2.2 Gradients thermiques expérimentaux

Sous de telles conditions de sollicitation, une élévation de température est observée dans l'échantillon testé, spécialement au centre du plot. Elle est due à la transformation sous forme de chaleur d'une partie du travail mécanique dissipé W'' et aux conditions pseudo-adiabatiques, le polyuréthane étant un matériau ayant une faible conductivité thermique, de l'ordre de $\lambda = 0,20$ W/m.K (**Partie III.3.1**).

La température au sein de l'échantillon peut se stabiliser ou pas [**RAT-65**], en fonction de la chimie, du procédé, de la géométrie, de l'amortissement et du « mûrissement ».

Pour un échantillon de la formulation PP (40% SR), sollicité à 10 Hz entre 400 et 4000 N, l'évolution de la température en différentes positions du plot est reportée sur la **Figure II-24**. La température la plus élevée est observée au cœur du plot. Elle s'y stabilise à 65°C.

Afin d'étudier l'évolution de la température au sein du plot, il faut prendre en compte tout le système. Le cœur du plot est à 65°C. En raison du contact des deux surfaces planes avec les mors de compression en acier, un gradient thermique longitudinal se crée. A 6 mm des mors en acier, la température du matériau se stabilise à 52°C. D'autre part, la couronne du plot subit une convection naturelle avec l'air ambiant et rayonne également. Ces échanges thermiques sont à l'origine du gradient thermique radial. La température de surface se stabilise vers 48°C.

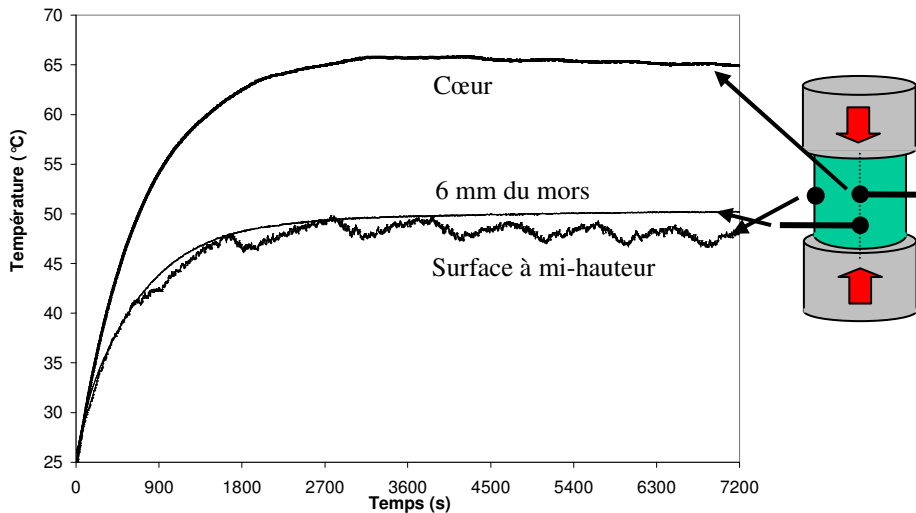


Figure II-24 – Evolution de la température au centre du cylindre, à 6mm du mors d’acier et à mi-hauteur sur la surface au cours d’un essai de fatigue standard sur PP013 (40% SR) à 10 Hz.

De même, pour un échantillon de la formulation PP013 (40% SR), sollicité à 27 Hz entre 400 et 4000 N, l’évolution de la température en différentes positions du plot est reportée sur la **Figure II-25**.

La température la plus élevée est observée au cœur du plot. Elle s’y stabilise à 100°C et la surface à mi-hauteur à 70°C.

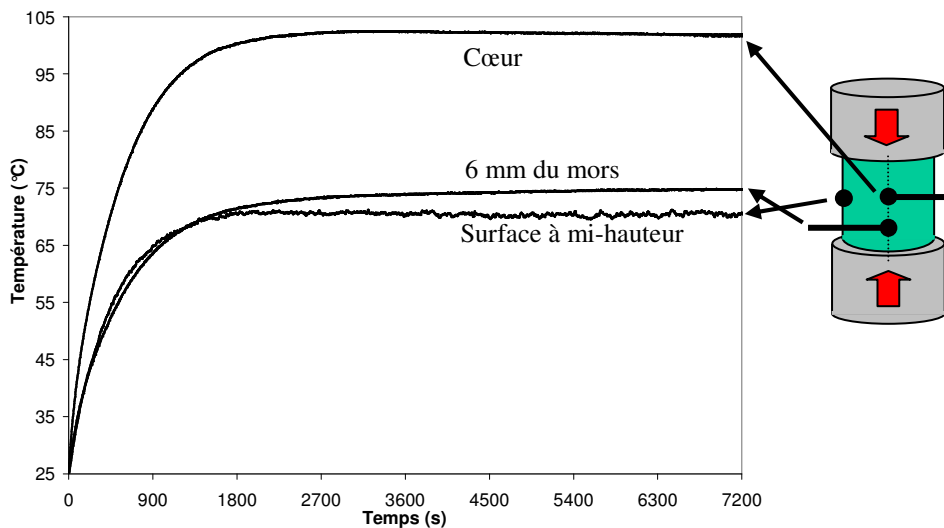


Figure II-25 – Evolution de la température au centre du cylindre, à 6mm du mors d’acier et à mi-hauteur sur la surface au cours d’un essai de fatigue standard sur PP (40% SR) à 27 Hz.

Pour tous les tests, la température aux contacts entre les plots de PU et les mors en acier augmente très peu. En effet, la température de contact est liée à l’effusivité des matériaux $e = (\lambda \cdot \rho \cdot Cp)^{-1}$ par l’Équation II-5. Les propriétés thermophysiques sont déterminées dans la **Partie III.3.1** et permettent de calculer pour l’acier et la formulation PP respectivement : $e_{acier} = 14000 \text{ m}^2/\text{s}$ et $e_{PP} = 700 \text{ m}^2/\text{s}$.

$$T = \frac{(e_{acier} \cdot T_{acier} + e_{PP} \cdot T_{PP008})}{(e_{acier} + e_{PP})} \quad \text{Équation II-5}$$

Le changement de température à cœur de l'échantillon n'a que très peu d'influence sur la température de contact. Si la température du plot au contact avec les mors passait de 65°C à 100°C, la température du contact n'augmenterait que de 2°C (de 29 à 27°C).

L'utilisation d'une caméra thermique (Annexe 3) sur un plot de formulation PP (35% SR) stabilisé à cœur à 140°C (Figure II-26) a permis de valider la température mesurée par le thermocouple de surface (74-75°C avec le thermocouple contre 78°C avec la caméra thermique) (Figure II-27). Elle révèle en outre que lorsqu'un thermocouple gainé de 1 mm de diamètre est introduit dans le plot (Figure II-28), une zone plus chaude se forme autour de celui-ci. Cette zone s'étend sur un rayon de quelques millimètres et atteint 84°C à l'emplacement du thermocouple. Ce décalage de 5 à 6°C peut être dû aux frottements sous compression entre la matière et le thermocouple et/ou à la conduction de chaleur par le thermocouple à partir du cœur du plot.

Des essais effectués avec des thermocouples fins de diamètre 150 µm montrent aussi une température de stabilisation à cœur de 140°C, comme pour les thermocouples gainé de 1 mm de diamètre. Ainsi, la taille des thermocouples utilisés n'a pas d'influence sur la température de stabilisation à cœur de l'échantillon.

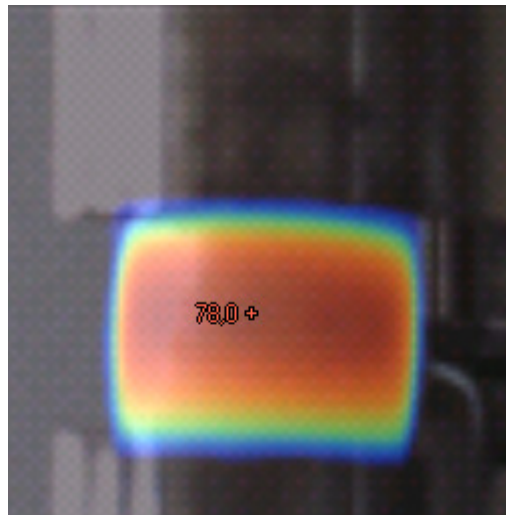


Figure II-26 – Photographie thermique superposée à une photographie numérique du système plot de PU – mors en acier. Le plot de formulation PP (35% SR) est stabilisé thermiquement lors d'un essai de fatigue à 4kN et 27 Hz.

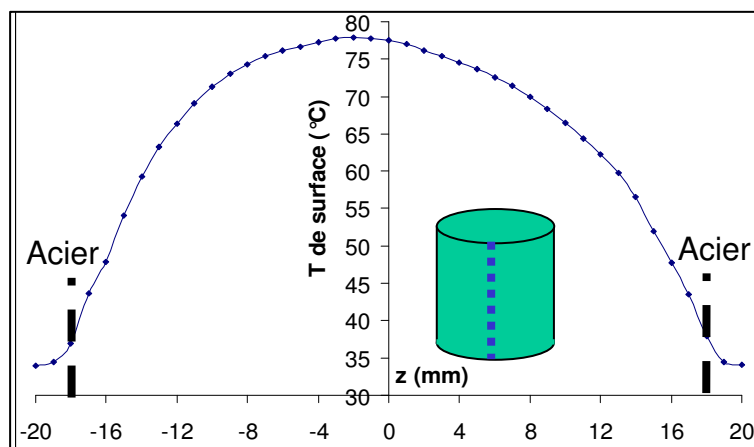


Figure II-27 – Gradient thermique longitudinal de surface d'un plot de la formulation PP (35% SR), stabilisé thermiquement lors d'un essai de fatigue à 4kN et 27 Hz, d'après la Figure II-26.

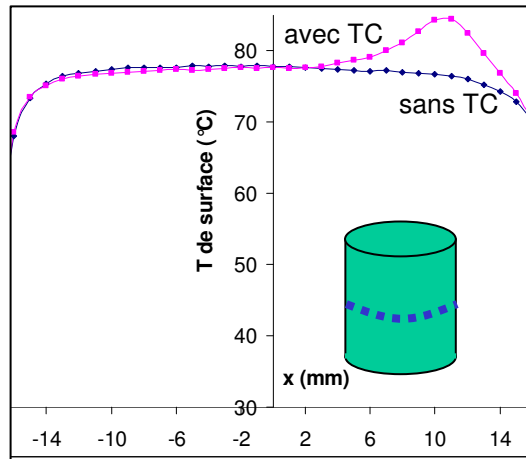


Figure II-28 – Températures de surface, avec et sans thermocouple, d'un plot de la formulation PP (35% SR), stabilisé thermiquement lors d'un essai de fatigue à 4kN et 27 Hz, d'après la **Figure II-26**.

II.2.2.3 Évolution des paramètres mécaniques au cours d'un essai de fatigue thermomécanique standard

Le matériau de la formulation PP (à 40% SR) est sollicité entre 400 et 4000 N à une fréquence de 10 Hz. On observe expérimentalement sur la **Figure II-29** qu'il y a un retard temporel du déplacement par rapport à la force imposée. Ce retard est défini par l'angle de perte δ , sachant qu'un cycle correspond à 360° . Cet amortissement est lié à la présence d'une composante visqueuse dans le module du matériau (**Équation II-6**).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Équation II-6}$$

où E' est le module de conservation (élastique) et E'' le module de perte (visqueux).

Le travail mécanique dissipé correspond à l'aire du cycle d'hystérésis obtenu lorsque l'on représente la force en fonction du déplacement (**Figure II-22**). Pour un cylindre de la formulation PP (à 40% SR), on calcule sur les premiers cycles du test le travail dissipé W'' (hachurage vertical) et le travail restitué W' (hachurage de biais). Le travail mécanique total fourni est donc $W = W' + W''$.

Le module dynamique correspond à la pente de l'hystérèse (**Figure II-22**). Les composantes élastiques et visqueuses du module dynamique peuvent être calculées également à chaque cycle à l'aide de l'amortissement. (**Équation II-7**, **Équation II-8**).

$$E' = E_{dyn} \cdot \cos \delta \quad \text{Équation II-7}$$

$$E'' = E_{dyn} \cdot \sin \delta \quad \text{Équation II-8}$$

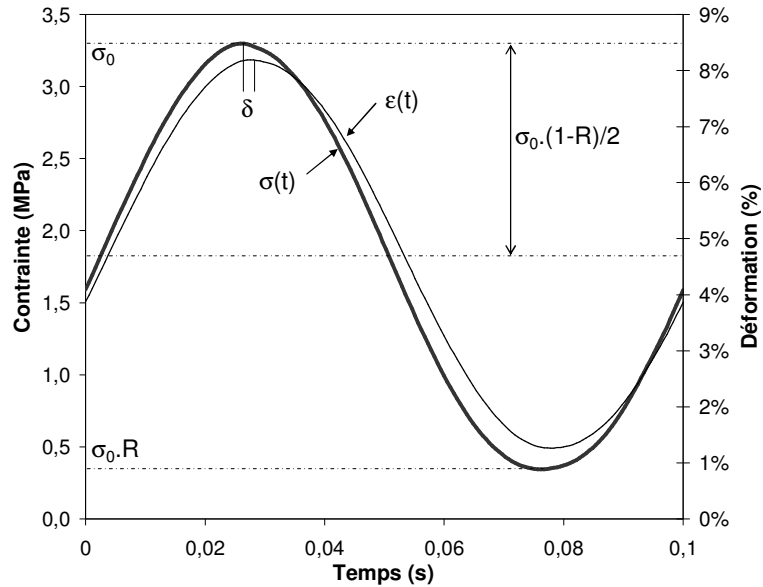


Figure II-29 – Représentation de la force et du déplacement sur un cycle d'un essai de fatigue en compression, à T=22°C. Le décalage temporel entre les deux courbes est défini comme l'angle de perte δ .

L'évolution des cycles de fatigue est représentée sur la **Figure II-30** en fonction du nombre de cycles N.

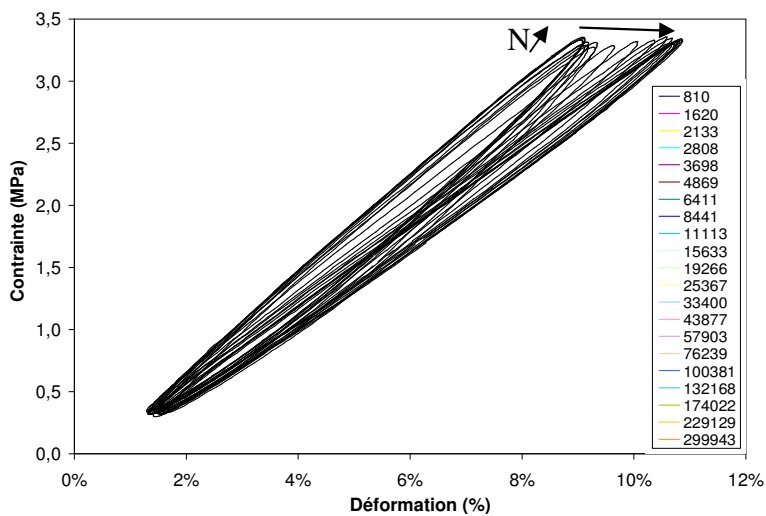


Figure II-30 – Evolution des cycles d'hystérésis au cours d'un essai de fatigue standard.

Pour un test et une géométrie donnés, le travail dissipé $W'' = \frac{\pi}{4} \cdot \sigma_0^2 \cdot (1-R)^2 \cdot J'' \cdot V_0$

(Équation II-1) est directement proportionnel à $J'' = \frac{\sin \delta}{E_{dyn}} = \frac{\tan \delta}{E''}$. L'analyse des cycles

d'hystérésis permet donc de suivre les propriétés du matériau tout au long de l'essai : l'angle de perte δ , le module dynamique E_{dyn} (**Figure II-31**) et le travail dissipé par cycle W'' (**Figure II-32**).

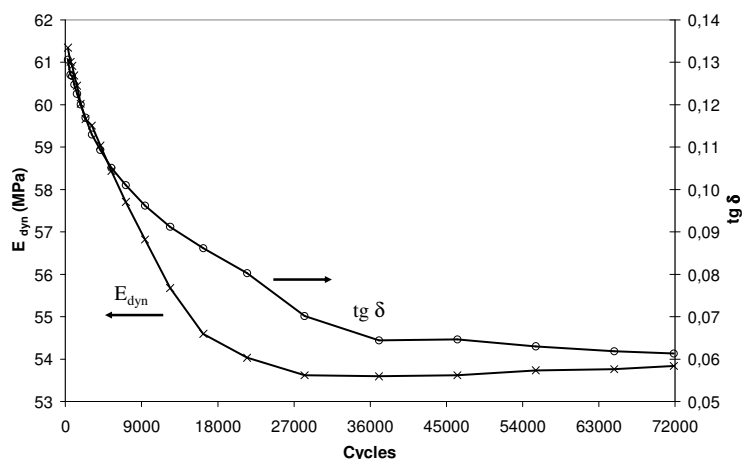


Figure II-31 – Evolution du module dynamique E_{dyn} et de l'amortissement $tg \delta$ au cours d'un essai de fatigue à 10 Hz entre 400 et 4000 N d'un plot de la formulation PP (40% SR).

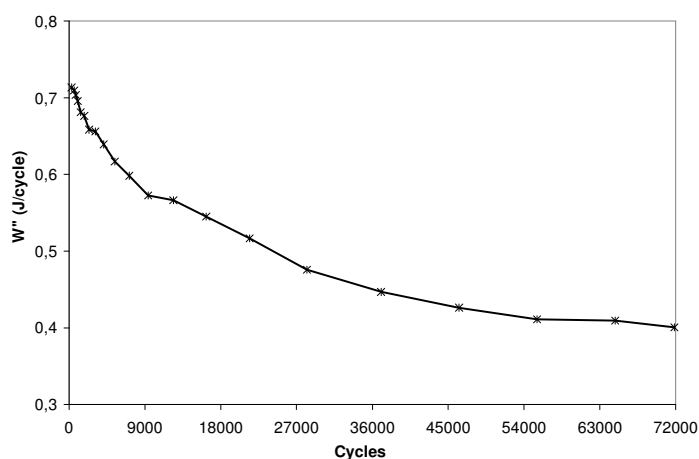


Figure II-32 – Evolution du travail dissipé W'' (en J/cycle) au cours d'un essai de fatigue à 10 Hz entre 400 et 4000 N d'un plot de la formulation PP (40% SR).

Comme montré sur la **Figure II-24**, une partie du travail dissipé W'' à chaque cycle se transforme sous forme de chaleur et mène à l'autoéchauffement de l'échantillon sollicité. Les grandeurs dernièrement représentées au cours de l'essai peuvent être également représentées en fonction de la température à cœur de l'échantillon (**Figure II-33** pour E_{dyn} et $tg \delta$, **Figure II-34** pour W''). Il faut garder à l'esprit que ces grandeurs sont des valeurs globales associées à l'ensemble du plot et donc à ses gradients thermiques verticaux et horizontaux.

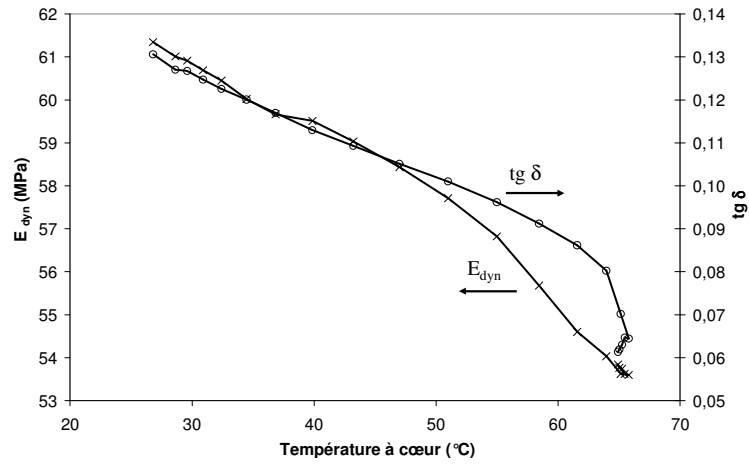


Figure II-33 – Evolution du module dynamique E_{dyn} et de l'amortissement $tg \delta$ en fonction de la température à cœur au cours d'un essai de fatigue à 10 Hz entre 400 et 4000 N d'un plot de la formulation PP (40% SR).

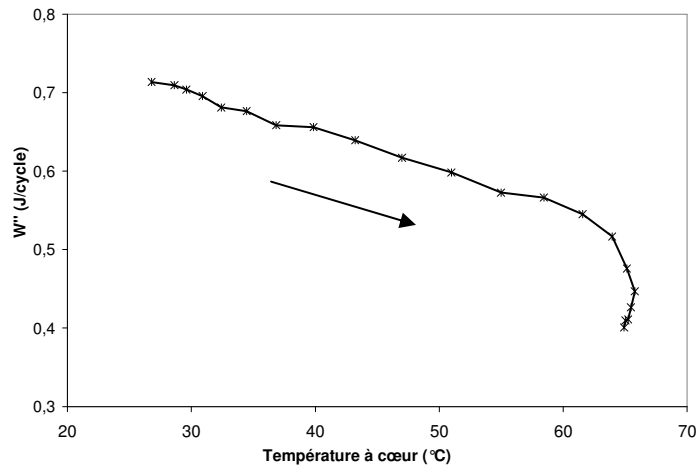


Figure II-34 – Evolution du travail dissipé W'' (en J/cycle) en fonction de la température à cœur au cours d'un essai de fatigue à 10 Hz entre 400 et 4000 N d'un plot de la formulation PP (40% SR).

Ainsi, nous avons mis au point un outil performant de caractérisation du comportement en fatigue thermomécanique de formulations élastomères polyuréthane.

II.2.3 Essais à chargement progressif SILT

Le test standard, pour lequel les forces maximales et minimales appliquées sont constantes, donne certaines indications mais un autre essai peut être réalisé. Celui-ci, décrit par *El Fray et Altstädt* [EIF-03a], consiste à augmenter par palier la force maximale appliquée, à fréquence et rapport de charge constants. Il est appelé essai à chargement progressif (SILT : *Stepwise Increasing Load Test*). Il permet de déterminer la force maximale applicable pour que l'échantillon se stabilise en température à cœur. Au-delà de cette force limite, tous les échantillons sont menés à rupture thermique.

La fréquence du test est de 27 Hz et le rapport de charge est de 0,1. La force maximale augmente par palier de 0,5 kN, de 0,5 kN à 6 kN. Chaque palier dure 48600 cycles, soit 30 minutes. Trois acquisitions de 10 cycles sont effectuées en début, milieu et fin de chaque palier afin de suivre l'évolution des propriétés.

Sur la **Figure II-35**, la température à cœur de l'échantillon est reportée. La température de stabilisation augmente à chaque palier de force, jusqu'à ne plus pouvoir se stabiliser.

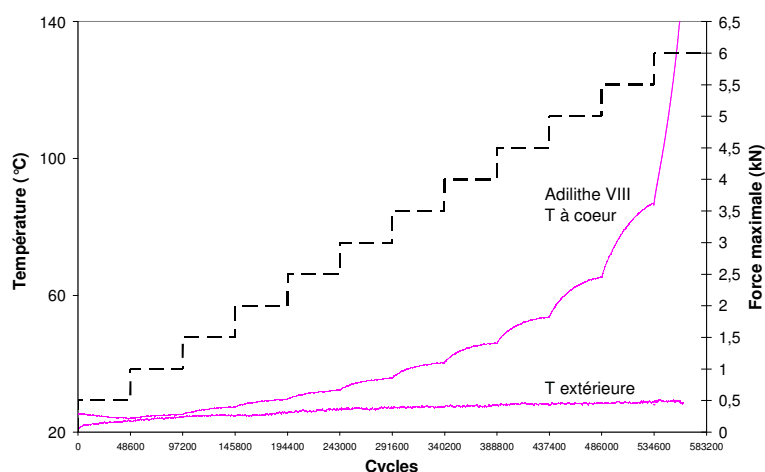


Figure II-35 – Evolution de la température à cœur d'un cylindre de formulation Adilithe VIII® au cours d'un essai de fatigue à chargement progressif SILT.

Ce test sera utilisé pour différencier des formulations et mieux connaître les plages d'utilisation des matériaux.

Conclusions du chapitre II

En fatigue, sous de faibles sollicitations (force et fréquence faibles), l'échantillon étudié subira une rupture de type mécanique. Par contre, pour des sollicitations plus importantes, la quantité de chaleur dissipée dans l'échantillon est plus élevée et mène à la rupture thermique de l'échantillon.

L'étude bibliographique a montré que, pour les polyuréthanes, les principales modifications structurales sont liées à une perte d'organisation dans les domaines rigides, au micromélange de phases, mais également, dans le cas d'un fort autoéchauffement, à la fusion des domaines rigides organisés.

Le dispositif de fatigue thermomécanique a été mis au point et décrit, ainsi que les deux types de test utilisés pour caractériser les propriétés dynamiques de nos matériaux : à chargement constant et à chargement progressif par palier.

L'étude bibliographique a mis en évidence des travaux de quantification du taux de transformation du travail mécanique dissipé W'' sous forme de chaleur Q . Cette étude est tout à fait envisageable pour notre système. Il est pour cela nécessaire de connaître :

- la morphologie de nos matériaux (formulations PP et Adilithe VIII[®]), ainsi que les transitions thermiques qui y sont associées ;
- la gamme de force d'utilisation du matériau pour qu'il soit sollicité dans le domaine viscoélastique (au travers d'essais statiques de traction et de compression) ;
- les propriétés thermophysiques de nos matériaux ainsi que la quantification de tous les types d'échanges thermiques ayant lieu dans le dispositif de fatigue.

Ces trois points feront l'objet des trois parties présentées dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques du chapitre II

- [BAJ-04] BAJASIC EG & REK V. *Dynamic mechanical study of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends*. e-Polymers, **2004**, 073.
- [BAJ-07] BAJASIC EG, SMIT I & LESKOVAC M. *Blends of thermoplastic polyurethane and polypropylene. I. Mechanical and phase behavior*. J. Appl. Polym. Sci., **2007**, Vol. 104, pp. 3980-3985.
- [BAL-80] BALLISTRERI A, FOTI S, MARAVIGNA P, MONTAUDO G & SCAMPORRINO E. *Mechanism of thermal degradation of polyurethanes investigated by direct pyrolysis in the mass spectrometer*. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **1980**, Vol. 18, pp. 1923-1931.
- [BAL-95] BALTENNECK F. *Amorçage de la fissuration en fatigue de polymères amorphes vitreux*. Thèse . : Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, **1995**, 228 p.
- [BRO-72] BROUTMAN LJ & GAGGAR SK. *Fatigue behavior of epoxy and polyester resins*. Int. J. Poly. Mater., **1972**, Vol. 1, pp. 295-316.
- [CAI-96] CAILLEAU P. *Effets thermiques et dommage mécanique au cours de la fatigue du polypropylène*. Thèse . : Université de Poitiers, **1996**, 122 p.
- [CHO-97] CHOMARD A. *Fatigue thermique des matériaux polyuréthane. Essais d'optimisation d'une formulation PU à base de polyester*. Thèse MMC. Lyon : INSA de Lyon, **1997**, 210 p.
- [CLI-92] CLIFT SM. *Designing polyurethane elastomers for dynamic applications*. Elastomerics, **1992**, Vol. 124, pp. 16-21.
- [CON-70] CONSTABLE I, WILLIAMS JG & BURNS DJ. *Fatigue and cyclic thermal softening of thermoplastics*. Mech. Eng. Sci., **1970**, Vol. 12, pp. 20-29.
- [CRA-74] CRAWFORD RJ & BENHAM PP. *Fatigue and creep rupture of an acetal copolymer*. J. Mech. Eng. Sci., **1974**, Vol. 16, pp. 178-191.
- [CRA-98] CRAWFORD DM, BASS RG & HAAS TW. *Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers*. Thermochim. Acta, **1998**, Vol. 323, pp. 53-63.
- [DAS-92] DASHORA P, SAXENA NS, SAKSANA MP, BALA K, SACHDEV K, PRADHAN PR & LADIWALA GD. *A theoretical study of the temperature dependence of the thermal conductivity of polymers*. Physica Scripta, **1992**, Vol. 45, pp. 399-401.
- [DAS-94] DASHORA P. *A study of variation of thermal conductivity of elastomers with temperature*. Phys. Scripta, **1994**, Vol. 49, pp. 611-614.
- [DAS-96] DASHORA P & GUPTA G. *On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers*. Polymer, **1996**, Vol. 37, pp. 231-234.
- [EIF-03a] EL FRAY M & ALTSTADT V. *Fatigue behaviour of multiblock thermoplastic elastomers. 1. Stepwise increasing load testing of poly(aliphatic/aromatic-ester) copolymers*. Polymer, **2003**, Vol. 44, pp. 4635-4642.
- [EIF-03b] EL FRAY M & ALTSTADT V. *Fatigue behaviour of multiblock thermoplastic elastomers. 2. Dynamic creep of poly(aliphatic/aromatic-ester) copolymers*. Polymer, **2003**, Vol. 44, pp. 4643-4650.
- [EIF-04] EL FRAY M & ALTSTADT V. *Fatigue behaviour of multiblock thermoplastic elastomers. 3. Stepwise increasing strain test of poly(aliphatic/aromatic-ester) copolymers*. Polymer, **2004**, Vol. 45, pp. 263-273.
- [EIF-06] EL FRAY M, PROWANS P, PUSKAS J & ALTSTADT V. *Biocompatibility and fatigue properties of polystyrene-polyisobutylene-polystyrene, an emerging thermoplastic elastomeric biomaterial*. Biomacromolecules, **2006**, Vol. 7, pp. 844-850.
- [FER-61] FERRY JD. *Viscoelastic properties of polymers*. New York. J. Wiley & Sons, **1961**, 641 p.
- [FIT-92] FITZGERALD JJ, MARTELLOCK AC, NIELSEN PL & SCHILLACE RV. *The effect of cyclic stress on the physical properties of a poly(dimethylsiloxane) elastomer*. Polym. Eng. Sci., **1992**, Vol. 32, pp. 1350-1357.
- [GEN-88] GENT AN & HINDI M. *Heat build-up and blowout of rubber blocks*. Rubber Chem. Technol., **1988**, Vol. 61, pp. 892-905.
- [GHO-73] GOTHAM KV. *Long-term strength of thermoplastics : the effect of notches*. Plast. & Polym., **1973**, Vol. 41, pp. 273-280.

- [GIL-84] GILLIS HR, HURST AT, FERRARINI LJ & WATTS A. *Liquid MDI isocyanates : effects of structure on properties of derived polyurethane elastomers*. J. Elastomers and Plastics, **1984**, Vol. 16, pp. 291-306.
- [HAN-97] HANDS D. *The thermal transport properties of polymers*. Rubb. Chem. Technol., **1977**, Vol. 50, pp. 480-522.
- [HAN-99] HANDA K, KATO A & NARISAWA I. *Fatigue characteristics of a glass-fiber-reinforced polyamide*. J. Appl. Polym. Sci., **1999**, Vol. 72, pp. 1783-1793.
- [HEP-91] HEPBURN C. *Polyurethane elastomers*. 2ème édition, London. Elsevier Applied Science, **1991**, 568 p.
- [HER-90] HERNAN WA, HERZBERG RW & MANSON JA. *The influence of loading history on fatigue in engineering plastics*. J. Mater. Sci., **1990**, Vol. 25, pp. 434-440.
- [JIM-00] JIMENEZ G, ASAI S, SHISHIDO A & SUMITA M. *Effect of the soft segment on the fatigue behavior of segmented polyurethanes*. Eur. Polym. J., **2000**, Vol. 36, pp. 2039-2050.
- [KOG-90] KOGELNIK HJ, HUANG HH, BARNES M & MEICHSNER R. *Comparison of the dynamic properties of solid polyurethane elastomers*. 33rd annual polyurethane technical/marketing conference, Orlando FL, **1990**.
- [LEG-02] LEGORJU-JAGO K & BATHIAS C. *Fatigue initiation and propagation in natural and synthetic rubbers*. Int. J. Fatigue, **2002**, Vol. 24, pp. 85-92.
- [LIU-89] LIU LB, SUMITA M & MIYASAKA K. *Characterization of fatigue of segmented polyurethane by using thermoluminescence and pulse NMR*. J. Macromol. Sci. B, **1989**, Vol. 28, pp. 309 - 327.
- [MEA-87] MEAD J, SINGH S, ROYLANCE D & PATT J. *Nonlinear response and thermomechanochemical degradation of a urethane elastomer*. Polym. Eng. Sci., **1987**, Vol. 27, pp. 131-140.
- [MED-91] MEDALIA AI. *Heat generation in elastomers compounds : causes and effects*. Rubber Chem. Technol., **1991**, Vol. 64, pp. 481-492.
- [MOL-96] MOLINARI A & GERMAIN Y. *Self heating and thermal failure of polymers sustaining a compressive cyclic loading*. Int. J. Solids Struct., **1996**, Vol. 33, pp. 3439-3462.
- [PET-85a] PETROVIC ZS & BUDINSKI-SIMENDIC J. *Study of the effect of the soft segment length and concentration on properties on polyetherurethanes. I. The effect on physical and morphological properties*. Rubber Chem. Technol., **1985**, Vol. 58, pp. 685-700.
- [PET-85b] PETROVIC ZS & BUDINSKI-SIMENDIC J. *Study of the effect of the soft segment length and concentration on properties on polyetherurethanes. II. The effect on mechanical properties*. Rubber Chem. Technol., **1985**, Vol. 58, pp. 701-712.
- [RAT-65] RATNER SB & KOROBV VL. *Self-heating of plastics during cyclic deformation*. Mekhanika Polimerov, **1965**, Vol. 1, pp. 93-100.
- [RED-78] REDMAN RP. *Developments in polyurethane elastomers. In: Developments in polyurethane I*. Buist, J. M. (Hg.). London, **1978**, 33-76 pp.
- [RID-66] RIDDELL MN, KOO GP & O'TOOLE JL. *Fatigue mechanisms of thermoplastics*. Polym. Eng. Sci., **1966**, Vol. 6, pp. 363-368.
- [RIT-00a] RITTEL D. *An investigation of the heat generated during cyclic loading of two glassy polymers. Part I: Experimental*. Mech. Mater., **2000**, Vol. 32, pp. 131-147.
- [RIT-00b] RITTEL D & RABIN Y. *An investigation of the heat generated during cyclic loading of two glassy polymers. Part II: Thermal analysis*. Mech. Mater., **2000**, Vol. 32, pp. 149-159.
- [ROD-94] RODRIGUEZ EL, BASAR R, KOLYCHECK EG & TSENG HS. *Fatigue cut growth of thermoplastic polyurethanes*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, **1994**, Vol. 13, pp. 2-19.
- [SAK-94] SAKURAI S, NOKUWA S, MORIMOTO M, SHIBAYAMA M & NOMURA S. *Changes in structure and properties due to mechanical fatigue for polyurethanes containing poly(dimethyl siloxane)*. Polymer, **1994**, Vol. 35, pp. 532-539.
- [SAU-66] SAUNDERS JH & BACKUS JK. *Thermal degradation and flammability of urethane polymers*. Rubber Chem. Technol., **1966**, Vol. 39, pp. 461-480.
- [SCH-94] SCHAEFER M. *Dynamic properties of rubber*. Rubber World, **1994**, Vol. 211, p. 17-18 et 43-45.
- [SEE-75a] SEEFRIED CG, KOLESKE JV & CRITCHFIELD FE. *Thermoplastic urethane elastomers. I. Effects of soft-segment variations*. J. Appl. Polym. Sci., **1975**, Vol. 19, pp. 2493-2502.
- [SEE-75b] SEEFRIED CG, KOLESKE JV & CRITCHFIELD FE. *Thermoplastic urethane elastomers. II. Effects of variations in hard segment concentration*. J. Appl. Polym. Sci., **1975**, Vol. 19, pp. 2503-2513.
- [SHI-87] SHIBAYAMA M, OHKI Y, KOTANI T & NOMURA S. *Structure and properties of fatigued segmented poly(urethaneurea)s II. Structural analyses of fatigue mechanism*. Polym. J., **1987**, Vol. 19, pp. 1067-1080.
- [STI-62] STINSKAS AV & RATNER SB. *Increase in strength during rest periods in the fatigue failure of plastics*. Soviet Plastics, **1962**, Vol. 12, pp. 49-50.

- [THO-89] THOMPSON EV. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Thermal Properties*. New York. J. Wiley & Sons, **1989**, 711-747 pp.
- [TRO-95] TROTIGNON JP. *In: Introduction à la mécanique des polymères, C.G. Sell & J.M. Haudin, Rupture en fatigue des matériaux polymères*. Les éditions de Physique. Vandoeuvre les Nancy, **1995**, 413-430 pp.
- [VIS-96] VISSER SA, HEWITT CE & BINGA TD. *Stability of filled poly(dimethylsiloxane) and poly(diphenylsiloxane-co-dimethylsiloxane) elastomers to cyclic stress at elevated temperature*. J. Polym. Sci. Pol. Phys., **1996**, Vol. 34, pp. 1679-1689.



Chapitre III CARACTERISATION DES MATERIAUX POLYURETHANE MATURES

Les deux formulations polyuréthane segmenté, appelées PP et Adilite VIII[®], sont mises en œuvre par coulée à basse pression. La formulation PP, réticulée en phase souple, est mise en œuvre par coulée basse pression par une méthode proche de la méthode quasi-2 étapes. La formulation Adilite VIII[®], linéaire, est mise en œuvre en 2 étapes, par coulée à basse pression du mélange effectué en réacteur. Des **plaques d'épaisseur 2 mm**, ainsi que des **joncs de diamètre 39 mm**, sont coulés dans des moules d'acier préchauffés à 130°C (ou 160°C le cas échéant).

Usuellement, les propriétés finales des matériaux polyuréthane ne sont atteintes qu'après un temps appelé de *maturation*. L'étude des phénomènes entrant en jeu pendant cette période fera l'objet du **Chapitre IV**. Afin de s'affranchir de cette période de maturation, tous les essais présentés dans ce chapitre ont été effectués sur des échantillons ayant un temps de maturation minimum de 8 semaines pour les plaques et 13 semaines pour les joncs.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la caractérisation des matériaux mûris, et ceci suivant trois directions :

- caractérisation structurale et morphologique : après étude d'une plaque d'épaisseur 2 mm, la morphologie sera comparée à celle d'un plot de 39 mm de diamètre. De nombreuses techniques seront utilisées de façon complémentaire et une étude spécifique des morphologies sera faite en utilisant le SAXS. En particulier, une attention particulière sera consacrée à l'existence d'un gradient de morphologie. L'influence de la température des moules au moment de la coulée sera également étudiée.

- caractérisation mécanique statique : après quelques rappels bibliographiques sur l'élasticité caoutchoutique et l'effet Müllins, les plaques seront caractérisées mécaniquement en traction uniaxiale et les plots en compression uniaxiale.

- caractérisation thermique : les propriétés thermiques des formulations seront déterminées expérimentalement en fonction de la température. Elles seront ensuite utilisées dans la simulation numérique par éléments finis et comparées à des expériences de refroidissement du matériau dans des conditions variées.

	Pages
III.1 Caractérisation structurale	73
III.1.1 La formulation PP.....	73
III.1.1.1 Caractérisation structurale d'une plaque coulée dans un moule à 130°C	73
III.1.1.1.1 Morphologie du matériau polyuréthane.....	74
III.1.1.1.2 Identification des transitions thermiques	82
III.1.1.2 Comparaison entre une plaque et un cylindre, coulés dans des moules à 130°C.....	98
III.1.1.3 Influence de la température des moules sur la morphologie de la formulation PP	103
III.1.1.3.1 Comparaison des cœurs de plots coulés dans des moules à 130 et 160°C.....	104
III.1.1.3.2 Comparaison de plaques coulées dans des moules à 130 et 160°C	105
III.1.1.3.3 Comparaison d'un cœur de plot à 130°C avec une plaque à 160°C	108
III.1.1.4 Répétabilité des formulations PP.....	109
III.1.2 La formulation Adilithe VIII®	110
III.1.2.1 Caractérisation d'une plaque	110
III.1.2.2 Comparaison entre une plaque et un plot.....	113
III.2 Comportement mécanique statique des formulations étudiées.....	115
III.2.1 Bibliographie sur l'évolution de la structure et des propriétés des formulations PU segmenté lors d'une sollicitation statique.....	115
III.2.1.1 Effet Müllins en traction.....	115
III.2.1.1.1 Mise en évidence à l'échelle macroscopique en traction uniaxiale.....	115
III.2.1.1.2 Interprétation physique	117
III.2.1.2 Effet Müllins en compression.....	122
III.2.2 Comportement mécanique statique de la formulation PP.....	123
III.2.2.1 Comportement en traction uniaxiale sur plaque	123
III.2.2.1.1 Comportement viscoélastique.....	123
III.2.2.1.2 Mise en évidence de l'Effet Müllins. Adoucissement sous contrainte.....	124
III.2.2.2 Comportement en compression uniaxiale sur plot.....	127
III.2.2.3 Fluage en compression, à froid et à chaud	129
III.2.3 Comparaison avec le comportement mécanique statique de la formulation Adilithe VIII® ...	130
III.2.3.1 Comportement en traction uniaxiale sur plaque	130
III.2.3.2 Comportement en compression uniaxiale sur plot.....	131
III.3 Caractérisation thermophysique des formulations SPU étudiées.....	133
III.3.1 Propriétés thermophysiques intrinsèques	133
III.3.1.1 La diffusivité thermique $\alpha(T)$	133
III.3.1.1.1 Méthode flash sur un plot	133
III.3.1.1.2 Méthode indirecte	134
III.3.1.2 La masse volumique $\rho(T)$	134
III.3.1.3 La conductivité thermique $\lambda(T)$	134
III.3.1.4 La chaleur spécifique $C_p(T)$	136
III.3.1.5 Bilan	137
III.3.2 Refroidissements de plots dans l'air	138
III.3.2.1 Transferts thermiques	138
III.3.2.1.1 Rayonnement.....	138
III.3.2.1.2 Convection.....	139
III.3.2.2 Expériences.....	141
III.3.2.3 Modélisation	142
III.3.3 Refroidissements de plots entre les mors.....	146
III.3.3.1 Résistance thermique de contact.....	147
III.3.3.2 Expériences.....	148
III.3.3.3 Modélisation	150
Conclusions du chapitre III.....	153
Références bibliographiques du chapitre III.....	155

III.1 Caractérisation structurale

Dans cette première partie, nous étudierons la structure et la morphologie des deux types de formulations mises au point pour des applications en fatigue thermomécanique. Commençons par la formulation PP.

III.1.1 La formulation PP

Deux géométries d'échantillons de la formulation PP ont été coulées. Du fait des épaisseurs différentes entre les plaques de 2 mm et les cylindres de diamètre 39 mm, l'exothermie due à la réaction de formation des liaisons uréthane est différente et a pour conséquence l'obtention d'un gradient de morphologie pour les échantillons de fortes épaisseurs. Des expériences de changement de la température des moules seront décrites. Elles ont pour but d'atténuer, voire de faire disparaître, le gradient de structure dans les cylindres et également d'avoir une morphologie similaire quelle que soit la géométrie de l'échantillon.

Avant d'étudier le gradient de morphologie dans les cylindres matures, intéressons-nous d'abord à la morphologie des plaques matures.

III.1.1.1 Caractérisation structurale d'une plaque coulée dans un moule à 130°C

Les polyuréthanes segmentés peuvent être vus comme des copolymères à blocs avec une alternance de blocs souples et rigides. La microséparation de phases est liée à l'immiscibilité thermodynamique entre les segments souples et rigides. Elle est fortement influencée par le type et la longueur des segments, la composition et la préparation de l'échantillon [SEY-73] [LEU-86] [RYA-91] [CHU-92].

Les domaines rigides jouent le rôle de nœuds de réticulation physique dans le matériau et se comportent comme des charges, distribuées dans la matrice souple à faible module qui, elle, apporte l'extensibilité au polymère.

L'étude des plaques matures de la formulation PP008 (35% SR, Annexe 1) est divisée en deux parties. La morphologie du matériau a été étudiée par l'intermédiaire de techniques de microscopie (AFM, MET) ainsi que par la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS). Les transitions thermiques des phases mises en évidence ont ensuite été étudiées au travers d'expériences de DSC et de DMA, puis complétées par un suivi thermique *in-situ* par SAXS et par différents recuits en DSC. Elles donneront des informations sur la pureté et l'organisation des phases en présence.

Des informations seront également obtenues en comparant le matériau de la formulation PP avec le matériau souple, modèle, obtenu sans allongeur de chaînes. Ce matériau permettra d'étudier les propriétés de la matrice souple réticulée seule et donc d'en déduire l'influence de la présence de SR dans le matériau.

III.1.1.1.1 Morphologie du matériau polyuréthane

Trois outils de caractérisation morphologique ont été utilisés. Les techniques de microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à transmission (MET) ont pour intérêt de révéler l'organisation des phases dans le matériau. La limite des techniques microscopiques, trop locales, est de scruter un échantillon représentatif du matériau. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet d'étudier le matériau à un niveau moins local, puisque le volume typiquement étudié est de $0,2 \text{ mm}^3$, mais nécessite l'utilisation de modèles pour décrire la structure.

- Microscopies AFM et MET

Les différentes techniques microscopiques (**Annexe 3**) révèlent une organisation multiéchelle des matériaux. D'abord, l'AFM permet d'observer la séparation de phases à l'échelle microscopique. Un bon contraste entre la phase souple et la phase rigide a été obtenu à température ambiante en mode de contact modulé. En regardant le signal amplitude (**Figure III-1**), la phase souple apparaît plus claire et les domaines rigides plus sombres. Ces domaines sont globalement sphériques et ont un diamètre moyen de $1 \mu\text{m}$. Ils peuvent être isolés ou plutôt agrégés et ressemblent à des sphérolites usuellement observés dans les PU [**TOC-02**] [**ANE-03**] [**CHR-05**] ou dans les polyoléfines.

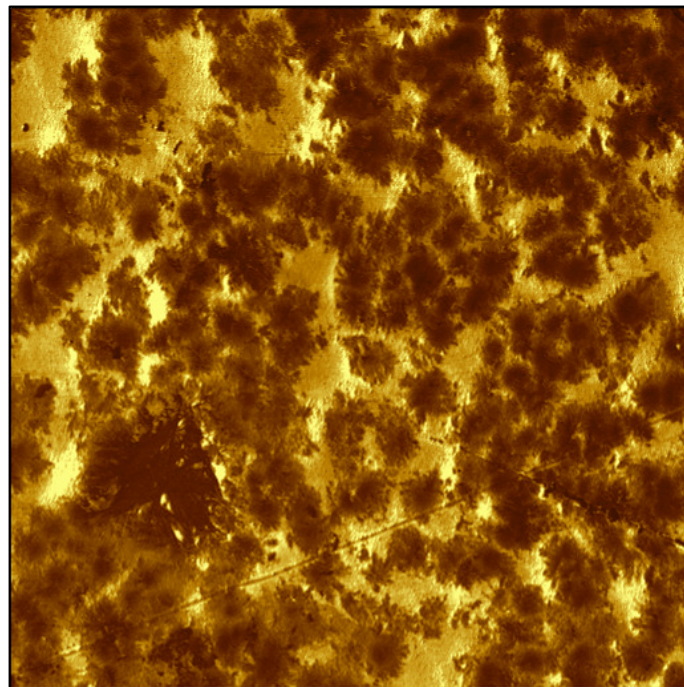


Figure III-1 – Image AFM d'un échantillon de plaque de PP003 (35% SR).
Signal d'amplitude en mode de contact modulé [$30 \times 30 \mu\text{m}^2$].

Grâce au MET à plus petite échelle d'observation, nous observons plus précisément comment ces domaines rigides sont structurés (**Figure III-2**). Le RuO_4 a tendance à marquer et assombrir les zones riches en cycles benzéniques, ce qui permet d'avoir un contraste entre le SS PCL (aucun cycle) et le SR MDI-HQEE (3 cycles). En pratique, la présence de SR dissous dans la phase souple peut faire baisser le contraste entre les deux phases. L'organisation

ressemble à des sphérolites dans lesquelles la phase cristalline est remplacée par des fibrilles ou lamelles de SR et la phase amorphe par la matrice souple [ANE-03]. Les lamelles ont une épaisseur d'environ 100 Å et peuvent atteindre 0,5 µm de longueur. Elles sont espacées d'environ 100 Å également, ce qui donne une distance de répétition dans l'empilement lamellaire d'environ 200 Å.

Néanmoins, en regardant encore à plus petite échelle (Figure III-3), des sphères plus sombres de 100 Å de diamètre sont également observées. On peut supposer que ce sont des nodules constitués de SR, qu'ils soient organisés ou complètement amorphes.

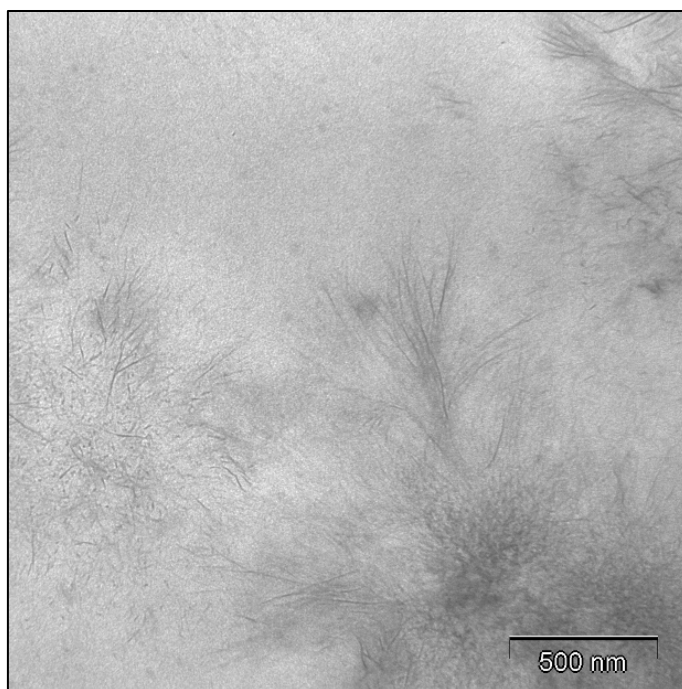


Figure III-2 – Image MET d'un échantillon de plaque de PP003 (35% SR) marqué au RuO₄.

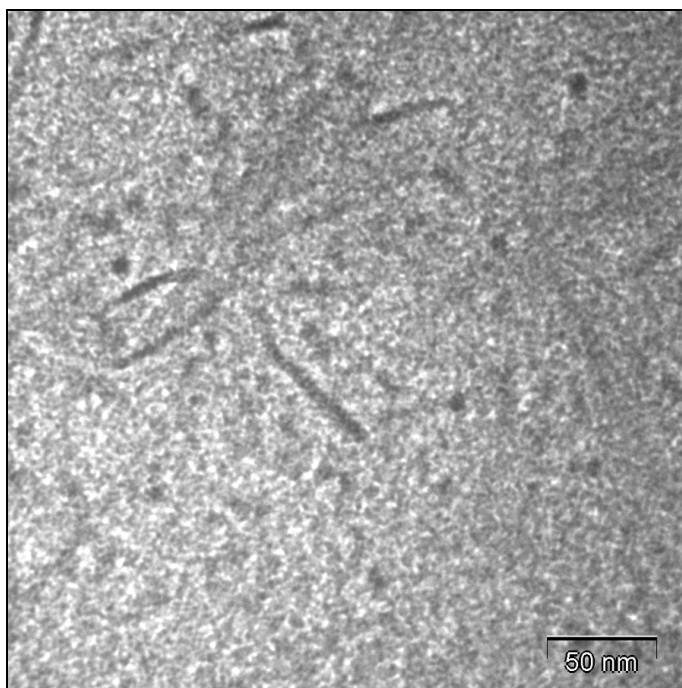


Figure III-3 – Image MET d'un échantillon de plaque de PP003 (35% SR) marqué au RuO₄.

Des analyses d'images MET du cœur d'un plot de la formulation PP003 (35% SR) ont été effectuées et reportées en **Annexe 4**, avec pour objectif de déterminer un ordre de grandeur du taux de SR organisés sous forme de lamelles. Les différences morphologiques entre une plaque et le cœur d'un plot feront l'objet de la **Partie III.1.1.2**.

Globalement dans ce matériau, la proportion des domaines rigides sous forme de sphérolites est d'environ 50% du matériau. Les lamelles représentent environ 20% de la surface des domaines rigides. Ainsi, en première approximation, les SR organisés sous forme de lamelles représentent environ 10% du matériau.

La seconde moitié du matériau correspond à la phase souple qui peut également contenir des SR dissous et des nodules rigides trop petits pour être distingués.

En première approximation et en considérant que la densité des lamelles rigides ainsi que celle de la matrice souple sont égales à 1, les lamelles rigides organisées (10%), ainsi que la présence éventuelle de SR dissous dans la phase souple, représentent environ 15% de la composition du matériau. Même si la quantité de lamelles est sous-estimée, il semble impossible d'atteindre 35% au total et ainsi retrouver le taux de SR global du matériau. Cela signifierait qu'environ 70% de l'image de la **Figure 4-2** de l'**Annexe 4** est constituée de lamelles.

On peut donc considérer que la proportion de SR organisés sous forme de nodules sphériques, et très difficilement détectables sur nos micrographies, n'est pas du tout négligeable. Ces nodules (**Figure III-3**) peuvent se trouver à la fois dans les zones « claires » et proche des lamelles.

- *Diffusion des rayons X aux petits angles :*

La diffusion des rayons X aux petits angles (*Small Angle X-Ray Scattering* ou SAXS, **Annexe 3**) est utilisée afin d'étudier plus précisément la morphologie des matériaux [**RYA-91**].

La courbe de SAXS expérimentale d'une plaque (intensité diffusée I_c en fonction du vecteur de diffusion $q=4\pi.\sin(\theta)/\lambda$ où λ est la longueur d'onde incidente et 2θ l'angle de diffusion) est représentée sur la **Figure III-4**.

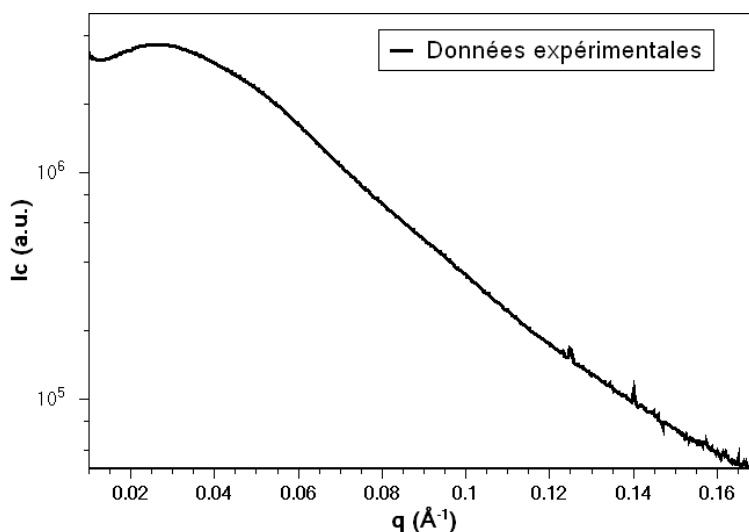


Figure III-4 – Diffractogramme SAXS ($I_c = f(q)$) d'un échantillon de la plaque mature de PP008 (35% SR) de 2 mm d'épaisseur coulée dans des moules à 130°C.

La courbe corrigée par le facteur de Lorentz est représentée sur la **Figure III-5** pour cette même plaque. Cette représentation ($Ic.q^2$ en fonction de q) est utilisée dans le cas de structures semblables à des empilements de lamelles, comme nous l'avons observé en MET (**Figure III-2**) [GLA-82], caractérisés par une distance interdomaine d^B . La présence d'un pic de corrélation révèle une périodicité à l'échelle nanométrique de la structure microséparée. Dans ce cas d'une plaque de la formulation PP, deux diffusions distinctes sont visibles : un pic de corrélation vers $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ et un épaulement vers $0,05 \text{ \AA}^{-1}$. Sur la représentation avec correction de Lorentz, le pic vers $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ correspond à un épaulement du pic principal situé vers $0,05 \text{ \AA}^{-1}$.

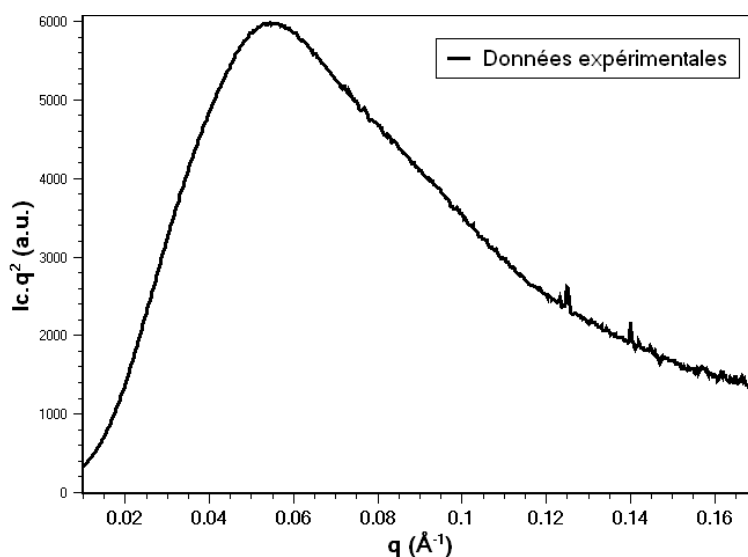


Figure III-5 – Diffractogramme SAXS, représenté sur la **Figure III-4**, corrigé par le facteur de Lorentz ($Ic.q^2 = f(q)$) d'un échantillon de la plaque mature de PP008 (35% SR) de 2 mm d'épaisseur coulée dans des moules à 130°C .

La position du pic est liée à la distance interdomaine d^B au travers de la loi de Bragg (**Équation III-1**) où q_{\max} est la valeur de q au maximum du pic de diffusion.

$$d^B = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad \text{Équation III-1}$$

Le pic à faible q , vers $0,03 \text{ \AA}^{-1}$, est attribué à une morphologie ayant une longue période d_1^B d'environ 200 \AA , ce qui est en bon accord avec la périodicité de l'arrangement lamellaire observé sur les images MET (**Figure III-2**) et avec la littérature [CHU-92] [FIN-05b].

De la même manière, le second pic avec d_2^B d'environ 100 \AA peut être attribué à la distance de corrélation inter-nodulaires. Certains nodules, les plus gros, ont été mis en évidence par MET avec un diamètre d'environ 100 \AA également (**Figure III-3**). Ceci sous-entendrait que la plupart de ces nodules ne sont donc pas visibles par MET.

L'analyse est à présent basée sur l'étude de la morphologie nodulaire avec le modèle de *Beaucage* [BEA-94] et de la microstructure lamellaire avec le représentation de Lorentz et la fonction d'autocorrélation 1-D $\gamma_1(r)$ [CHU-92]. D'autres modèles existent et auraient pu être utilisés. Par exemple, le modèle de *Zernike-Prins* [LAI-04] [FIN-05b] n'a pas été utilisé car il ne donne pas d'informations sur la qualité des interfaces souple/rigide.

- Analyse de la structure nodulaire avec le modèle de Beaucage :

Le modèle le plus utilisé est celui de *Beaucage* [BEA-94]. Il réunit le modèle de *Guinier* et la loi puissance de *Porod*, afin de décrire des matériaux complexes multi-échelles. La réunion de ces deux modèles est applicable à des systèmes chargés de particules, des polymères à basse cristallinité et à des mousses polymères à basse densité.

D'une manière générale, l'intensité diffractée d'un système à deux phases peut être représentée par le produit d'un facteur de forme, $P(q)$, et d'un facteur de structure, $S(q)$:

$$I(q) = P(q).S(q) \quad \text{Équation III-2}$$

où q est le vecteur du réseau réciproque. $P(q)$ est une fonction qui décrit les effets d'interférences entre les rayons X diffractés par les différentes parties d'un même corps diffractant (microdomaine) et est dépendant de la taille et de la forme de celui-ci. $S(q)$ est une fonction qui décrit les effets d'interférences entre les rayons X diffractés par différents corps diffractant dans l'échantillon et dépend de leurs positions relatives.

Dans le cas d'une sphère de rayon R_g , le facteur de forme est donné par [BEA-94] :

$$P(q) = G \cdot \exp\left(-\frac{q^2 \cdot R_g^2}{3}\right) + B \left[\frac{\left(\operatorname{erf}\left(q \cdot R_g / \sqrt{6}\right)\right)^3}{q} \right]^P \quad \text{Équation III-3}$$

avec : – le premier terme associé au modèle de *Guinier* pour des sphères de rayon de giration des particules diffusantes R_g et G le préfacteur de *Guinier* (proportionnel au facteur de contraste et au carré du volume moyen des particules) ;

– le second terme associé aux lois puissance de limitation de la structure, B le préfacteur spécifique au type de loi puissance aux q élevés et P l'exposant de la loi de *Porod*. Pour des interfaces bien définies, $P = 4$; P est inférieur pour des morphologies à géométrie fractale, P peut être supérieur à 4 pour une interface diffuse entre les nodules et la matrice souple. La fonction erreur $\operatorname{erf}(X)$ est le double de l'intégrale de la distribution Gaussienne avec une moyenne de 0 et une variance de $1/2$.

L'expression du facteur de structure $S(q)$ pour une collection de sphères dures est utilisée de manière semi-phénoménologique et définie par :

$$S(q) = \frac{1}{1 + k \cdot \theta(q)} \quad \text{Équation III-4}$$

avec k ($0 < k < 6$) le degré de corrélation, c'est-à-dire la périodicité de la structure ($k = 0$ donne $S(q) = 0$ et correspond à l'absence d'interférence interparticulaire, alors qu'une

valeur de k élevée induit un pic de corrélation marqué), $\theta(q)$ le facteur de forme pour des interactions sphériques corrélées sur une distance moyenne d_2 entre particules diffusantes :

$$\theta(q) = 3 \frac{\sin(qd_2) - qd_2 \cos(qd_2)}{(qd_2)^3} \quad \text{Équation III-5}$$

Le premier terme associé au modèle de *Guinier* dans l'Équation III-3 s'applique à des sphères de rayon de giration des particules diffusantes R_g .

Le résultat de l'utilisation du modèle de *Beaucage* est représenté sur la Figure III-6 (ligne discontinue). L'ajustement avec les valeurs à q élevés, entre $5 \cdot 10^{-2}$ et 0.17 \AA^{-1} , est très bon. Aux faibles q , la diffusion est dominée par la contribution des empilements lamellaires (voir par la suite).

Suivant les Équation III-3 à Équation III-5, les nodules ont un rayon de giration moyen $R_g = 32 \text{ \AA}$ et une distance inter-nodulaires (entre centres) $d_2 = 117 \text{ \AA}$. Ainsi, la matrice souple est nanostructurée avec des nodules dont la taille est trop faible pour qu'ils puissent être observés facilement en MET. L'exposant de Porod $P = 3,9$ est proche de 4, signifiant une interface nette entre les nodules rigides et la matrice souple. La microséparation de phase est claire à l'échelle nanométrique.

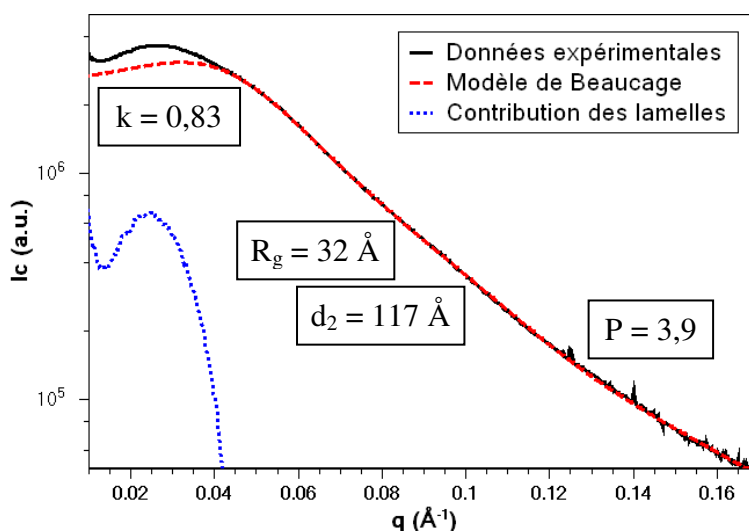


Figure III-6 – Diffractogramme SAXS ($I_c = f(q)$) d'un échantillon de la plaque mature de PP008 (35% SR) de 2 mm d'épaisseur coulée dans des moules à 130°C . Représentation du signal expérimental, du modèle de *Beaucage* (ligne discontinue) servant à modéliser la contribution des nodules sans la contribution du premier pic à $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ et qui superpose le signal expérimental à partir de $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ et du reste de l'intensité (ligne pointillée) attribué à l'empilement lamellaire à $0,03 \text{ \AA}^{-1}$.

Le résultat du modèle de *Beaucage* est représenté avec la correction de Lorentz sur la Figure III-7 (ligne discontinue). La loi de *Bragg* donne la même estimation de la distance de corrélation donné par le modèle de *Beaucage* [FIN-05b], c'est-à-dire $d_2^B = 115 \text{ \AA}$.

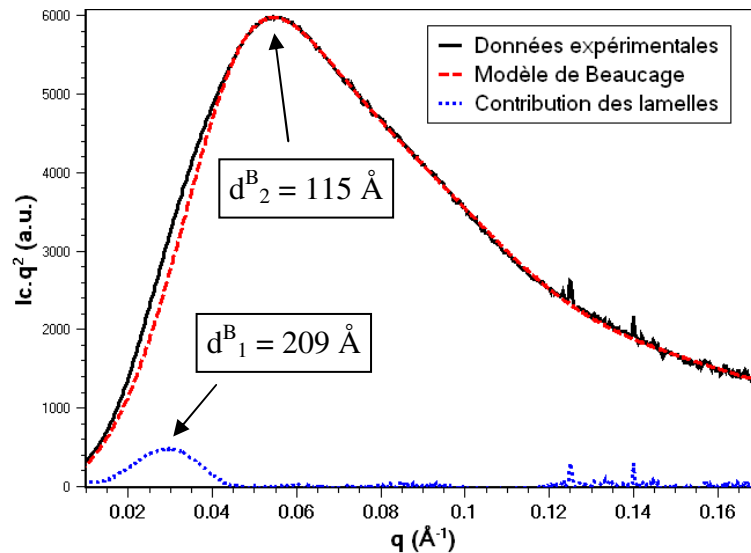


Figure III-7 – Diffractogramme SAXS, représenté sur la **Figure III-6**, corrigé par le facteur de Lorentz ($I_c \cdot q^2 = f(q)$) d'un échantillon de la plaque mature de PP008 (35% SR) de 2 mm d'épaisseur coulée dans des moules à 130°C. Représentation du signal expérimental, du modèle de *Beaucage* (ligne discontinue) servant à modéliser la contribution des nodules sans la contribution du premier pic à $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ et qui superpose le signal expérimental à partir de $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ et du reste de l'intensité (ligne pointillée) attribué à l'empilement lamellaire à $0,03 \text{ \AA}^{-1}$.

- caractérisation de l'empilement lamellaire :

La nette contribution des lamelles déduite de la différence entre le signal de diffusion expérimental et la contribution des nodules (Équation III-3 à Équation III-5) est représentée sur la **Figure III-6** (ligne pointillée). La représentation avec la correction de Lorentz, observée sur la **Figure III-7** (ligne pointillée), permet d'estimer la distance de corrélation avec la loi de Bragg à $d_1^B = 209 \text{ \AA}$.

Afin d'obtenir plus d'informations microstructurales sur l'organisation des phases dans le matériau, il est possible de calculer la fonction d'autocorrélation monodimensionnelle 1-D, associées à des entités diffusantes sous forme de lamelles [RYA-97] [FIN-05b] [SON-08].

La fonction d'autocorrélation monodimensionnelle $\gamma_1(r)$ obtenue avec le signal expérimental global (**Figure III-8**) a été calculée à partir de la transformée de *Fourier* de l'Équation III-6 qui est utilisée pour les systèmes de lamelles empilées [CHU-92].

$$\gamma_1(r) = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qr) dq \quad \text{Équation III-6}$$

Q est l'invariant $Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq$ qui permet de normaliser la fonction à $\gamma_1(0) = 1$.

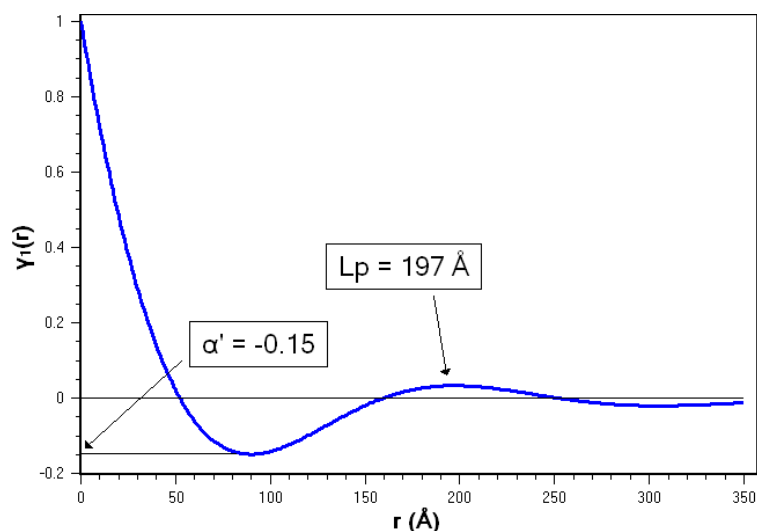


Figure III-8 – Fonction d’auto-corrélation monodimensionnelle 1-D obtenue à partir de la **Figure III-4**.

$\gamma_1(r)$ montre un maximum bien défini avec une longue période $L_p = 197 \text{ \AA}$, ce qui concorde avec l’estimation directe obtenue avec la loi de Bragg ($\approx 200 \text{ \AA}$). Le premier maximum de la fonction d’autocorrélation monodimensionnelle est fortement atténué, signe que la distribution de distance est large, peut-être en raison d’un faible nombre de lamelles par empilement. Sur les clichés MET, la distance interlamelles est très variable (**Figure III-2**, **Figure III-3**). La valeur minimum α' de cette fonction permet d’accéder à la proportion de phase minoritaire Φ_1 en utilisant l’Équation III-7 [VON-82].

$$\alpha' = -\frac{\Phi_1}{1 - \Phi_1} \quad \text{Équation III-7}$$

En pratique, en raison des effets de distribution, la valeur de Φ_1 obtenue correspond à une limite basse de la fraction intrasphérolitique de lamelles. Nous utilisons tout de même ce paramètre qualitativement, afin de comparer les morphologies. Dans le cas de la **Figure III-8**, $\Phi_1 \approx 12\%$ et représente la quantité de domaines rigides dans les domaines ‘sphérolitiques’ (**Figure III-2**) dans l’hypothèse où toutes les entités diffusantes sont des lamelles. Ce résultat est en accord avec l’analyse pseudo-quantitative effectuée sur images MET (**Annexe 4**) qui montre que les domaines rigides sont constitués à environ 20% de lamelles (cette valeur correspondait également à une valeur minimum).

La combinaison des observations microscopiques et de l’étude SAXS a révélé une double population dans le matériau : des nodules rigides dont la distance moyenne entre centres est de l’ordre de 100 \AA ; et des sphérolites constituées de phase souple et de lamelles rigides avec une distance caractéristique de l’empilement de l’ordre de 200 \AA .

III.1.1.1.2 Identification des transitions thermiques

Les transitions thermiques des différentes populations observées dans le matériau (nodules et lamelles) et de la matrice souple vont être étudiées afin d'en déduire un maximum d'informations en ce qui concerne leur pureté et leur organisation.

Différentes expériences vont être menées : une chauffe en DSC, une chauffe en DMA, des recuits en DSC à différentes températures caractéristiques et un suivi *in-situ* en température de l'évolution de la morphologie par SAXS.

- Calorimétrie Différentielle à Balayage :

Les analyses de DSC (**Annexe 3**) permettent d'identifier les transitions thermiques qui ont lieu dans le matériau [**CUV-92**]. L'analyse d'une plaque de formulation PP coulée dans un moule à 130°C est représentée sur la **Figure III-9**.

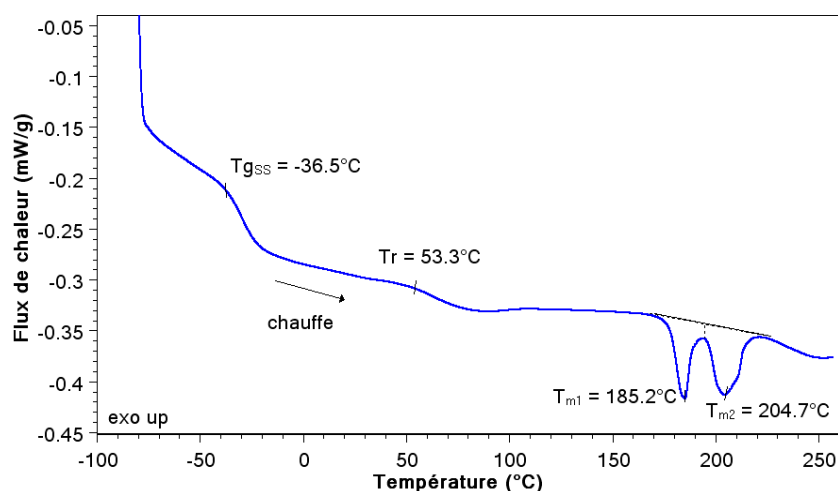


Figure III-9 – Thermogramme DSC d'un échantillon de plaque mature de la formulation PP008 (35% SR) (10°C/min, 1^{er} passage)

Les SPU à base de HQEE n'ont été que très peu étudiés dans la littérature. Dans notre cas, la matrice souple est caractérisée par sa transition vitreuse dont la température d'onset est $T_{gSS} = -36,5^{\circ}\text{C}$. Les domaines rigides montrent plusieurs pics de fusion aux températures $T_{m1} = 185^{\circ}\text{C}$ and $T_{m2} = 205^{\circ}\text{C}$. Un phénomène large apparaît à une température intermédiaire (Onset $Tr \approx 53^{\circ}\text{C}$) et pourrait être associé à la transition vitreuse des domaines rigides [**CUV-91**] [**KOB-92**], à une « réorganisation » dans certains segments rigides [**LEU-86**], à la mise en mouvement des unités à un seul MDI placé entre 2 SS [**FIN-04**], ou alors à un micromélange de segments souples et rigides aux interfaces des domaines [**SAI-04**].

La cristallisation partielle de la phase souple peut être exclue [**UNA-08**]. L'utilisation de PCL trifonctionnelle est à l'origine de nœuds de réticulation qui empêchent la recristallisation. De plus, ces segments ont une longueur de chaîne plutôt faible. La cristallisation éventuelle de ces SS aurait lieu dans une gamme de température plus basse (entre 20 et 40°C).

Des segments modèles souples et rigides purs ont été synthétisés afin d'étudier la pureté des phases, et notamment l'éventuelle présence de SR dissous dans la phase souple (**Figure I-2**).

- Détermination de la pureté de la phase souple par DSC

Le matériau modèle souple a subi un cycle de DSC identique à l'analyse précédente (**Figure III-10**). Par contre, les matériaux rigides synthétisés en masse et dans le THF ont d'abord été chauffés jusqu'à 280°C à 10°C/min puis trempés jusqu'à -20°C et une seconde fois à 10°C/min jusqu'à 280°C. La trempe a pour objectif d'avoir un maximum de matériau sous forme amorphe et ainsi mieux observer la Tg des SR lors de la seconde chauffe.

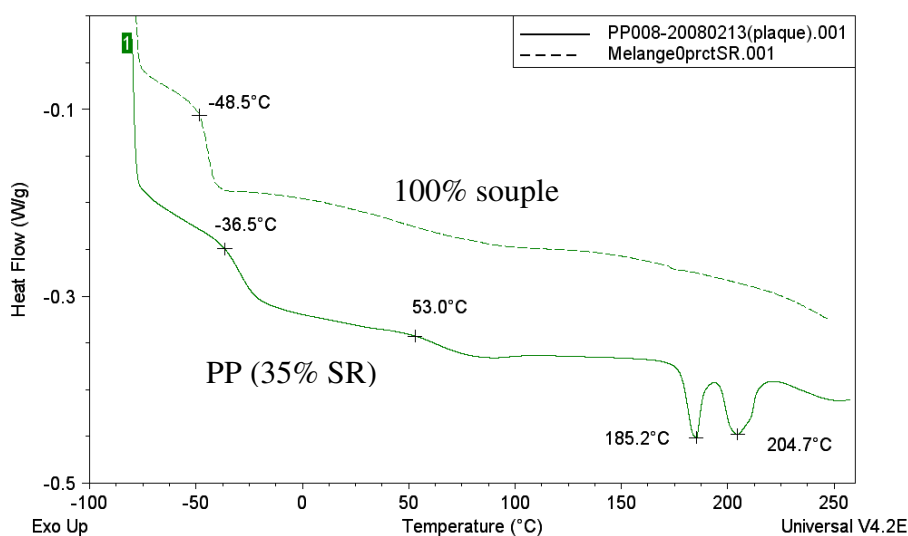


Figure III-10 – Courbe DSC du matériau souple modèle synthétisé en masse, comparé à une plaque mature de PP008 (10°C/min, 1^{er} passage).

Le **segment souple** réticulé montre une transition vitreuse très nette à $T_{g_{100\%SS}} = -48,5^{\circ}\text{C}$ (**Figure III-10**). La transition vitreuse est plus marquée, moins large et à plus basse température pour le matériau souple pur que dans le cas du polyuréthane de formulation PP, signe que des SR sont dissous dans la phase amorphe et en altèrent la qualité.

De plus, on note un pic très large et peu intense aux températures intermédiaires. Il s'étend jusqu'à des températures trop élevées pour qu'il puisse s'agir d'un pic de fusion des segments polycaprolactone. De plus, la réticulation avec PCL3 limite fortement la fusion de la phase souple.

En comparant avec le phénomène large observé sur la formulation PP dans la même gamme de température, on note une forte différence d'intensité. On peut donc supposer que le phénomène intermédiaire met dans ce cas également en jeu des segments rigides, soit sous forme d'une transition vitreuse des SR amorphes ou d'une « fusion » d'une interphase constituée de SS et de SR.

La courbe DSC du **segment rigide pur synthétisé dans le THF** est représentée sur la **Figure III-11**.

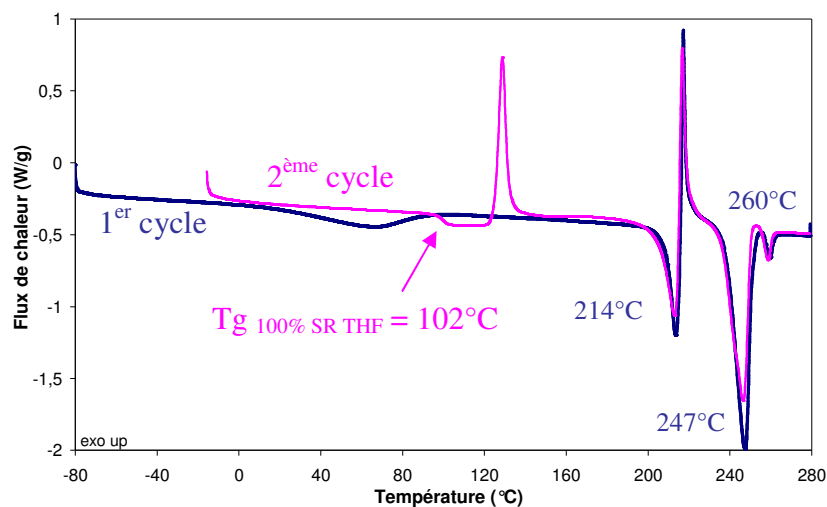


Figure III-11 – 2 cycles de chauffe à 10°C/min du matériau rigide modèle synthétisé dans le THF. Refroidissement rapide entre les 2 cycles.

Lors de la première chauffe à partir de -80°C, on voit apparaître vers 70°C l'évaporation du THF restant dans le matériau. Une première fusion a lieu à 214°C, suivie de la recrystallisation puis de la fusion d'une nouvelle forme cristalline à 247°C. Un troisième pic moins intense apparaît à 260°C.

Le matériau est ensuite trempé jusqu'à -20°C afin que le plus possible de SR restent amorphes et contribuent plus largement à la transition vitreuse lors de la seconde chauffe. La Tg des SR amorphes apparaît très bien avec un onset à $T_{g100\%SR\ THF} = 102^\circ\text{C}$. Elle est suivie à 130°C d'une recrystallisation permise par la mobilité accrue des SR après la Tg. Les pics de fusion-recrystallisation sont quasiment identiques à ceux du premier cycle de chauffe.

Cuvé et al. [CUV-92] observent les mêmes pics sur un PU H-PBD/MDI/HQEE avec 33% de SR.

Les seconds passages en DSC des **segments rigides purs synthétisés en masse et dans le THF** sont comparés sur la **Figure III-12**.

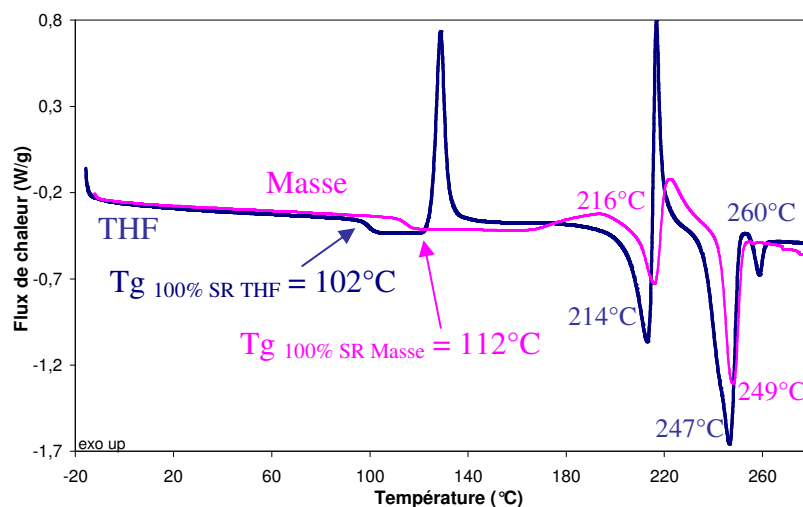


Figure III-12 – 2^{nds} cycles de chauffe à 10°C/min des matériaux rigides modèles synthétisés en masse et dans le THF. Refroidissement rapide avant les 2^{nds} cycles.

En comparant les pics de fusion des matériaux rigides modèles synthétisés en masse et dans le THF, on observe que l'intensité des pics est plus faible en masse, et que les températures des pics sont très légèrement supérieures, signe que la quantité de SR cristallisés est plus faible et que la qualité de l'organisation est légèrement meilleure. Les SR peuvent être plus longs en masse. On retrouve bien les pics de fusion à 214 et 247°C, mais pas celui à 260°C. *Tonelli et al.* [TON-99] ont également synthétisé différents SR modèles basés sur MDI et HQEE et ont montré que l'augmentation des températures de fusion sous forme de pics de fusion discrets peut être associée à une augmentation de la longueur des oligomères synthétisés. Dans notre cas, elle correspondrait au passage de l'endotherme vers 214°C à celui vers 247°C par exemple.

Lors du second cycle (**Figure III-12**), on observe très nettement la transition vitreuse des SR à $T_{g_{100\%SR\ Masse}} = 112^{\circ}\text{C}$. La T_g est inférieure pour la synthèse en voie solvant, peut-être parce que les SR ont précipité dans le THF et n'ont pu atteindre la même longueur qu'en masse. Étant donnée cette faible solubilité dans de nombreux solvants, nous n'avons pas pu analyser ces composés par chromatographie d'exclusion stérique.

Comparé au matériau souple modèle, la matrice souple du matériau PP a une T_g sensiblement supérieure ($-36,5^{\circ}\text{C}$ contre -48°C) et bien plus large. Cette différence peut être due à la présence de SR dissous dans la matrice souple du matériau PP. De même, la présence de domaines rigides reliés de manière covalente avec la matrice souple peut induire une limitation de la mobilité de la matrice souple et ainsi augmenter sa T_g . L'influence de ces deux phénomènes sur la T_g est difficile à distinguer et rend douteuse la possibilité d'appliquer une loi des mélanges telle que la loi de *Fox* (**Équation I-11**) pour calculer plus précisément la composition de la phase souple. On peut tout de même conclure que, même si la matrice souple contient des SR dissous, ils doivent être en quantité plutôt faible.

A partir de ces résultats, on peut dire que le matériau est composé de deux phases principales : des domaines rigides organisés, sous forme de nodules et/ou de lamelles, composés de SR linéaires MDI-HQEE et une phase souple réticulée, constituée de SS PCL et de SR dissous. La transition T_r pourrait être due à la relaxation d'une interphase entre les domaines rigides et la matrice souple, ou à la transition vitreuse de SR dans l'état amorphe, sous forme de nodules et/ou de lamelles.

- *Analyse thermomécanique dynamique de la formulation PP :*

Le comportement thermomécanique global (**Annexe 3**) de la formulation PP est représenté sur la **Figure III-13**. La transition mécanique associée à la transition vitreuse de la phase souple se caractérise par une relaxation intense. Le maximum de ce pic d'amortissement se situe à $T_{\alpha} = -18,5^{\circ}\text{C}$ (1Hz). Cette transition peut être facilement reliée à la température de transition vitreuse observée en DSC à $-36,5^{\circ}\text{C}$.

Lors de cette transition, le matériau passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique avec notamment une perte de module de conservation de quasiment deux décades. Le plateau caoutchoutique s'étend de 0 à 170°C approximativement, et permet une large gamme d'utilisation du matériau en température. Une seconde et plus légère perte de module est observée et est définie au point d'inflexion du module à $T_r = 63^{\circ}\text{C}$. Cette perte de module peut être associée à la transition observée en DSC à $T_r = 53^{\circ}\text{C}$.

La valeur minimale de l'amortissement est observée entre 100 et 150°C . Une seconde perte importante de module a lieu à 180°C environ. Cette température correspond au premier

endotherme observé en DSC et est associée à la perte de l'ordre dans les domaines rigides. Ce matériau ne peut pas s'écouler en raison des nœuds de réticulation chimique dans la phase souple, ce que confirme la perte limitée de module avec la « fusion » des domaines rigides.

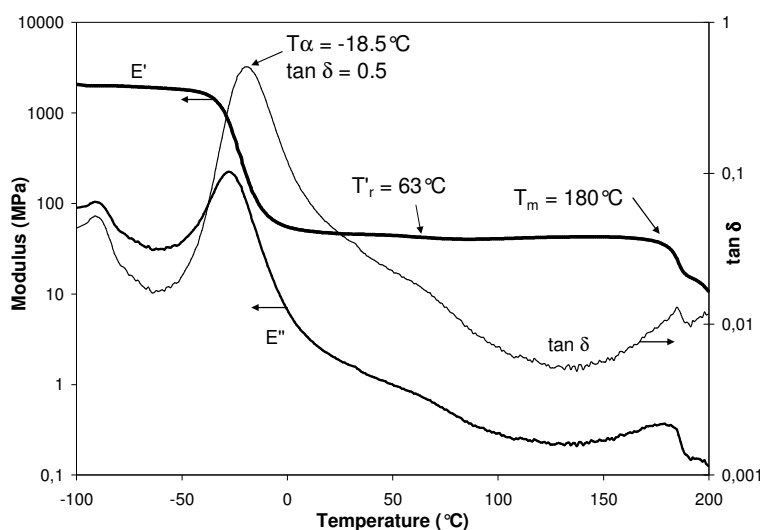


Figure III-13 – Courbes DMA obtenues avec un échantillon de plaque mature de la formulation PP008 (35% SR) (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz).

- Analyse thermomécanique dynamique du matériau souple modèle :

Le comportement thermomécanique global du matériau souple est représenté sur la **Figure III-14**. La relaxation mécanique intense associée à la transition vitreuse de la phase souple se situe à $T\alpha = -35^{\circ}\text{C}$ (1Hz). L'écart par rapport au matériau PP est important. Le pic d'amortissement est très fin. L'amortissement à 22°C est de 0,007. Il n'y a aucune transition à température ambiante, preuve que la transition T'_r pour PP n'est pas due à la fusion d'une partie de la phase souple recristallisée. L'augmentation du module élastique est parfaitement linéaire (comme le prévoit le modèle l'élasticité caoutchoutique) avec la température entre -10°C et 160°C. Ce module décroît à partir de 195°C en raison de la dégradation des liaisons uréthane. Cette température correspond au minimum d'amortissement (0,0005).

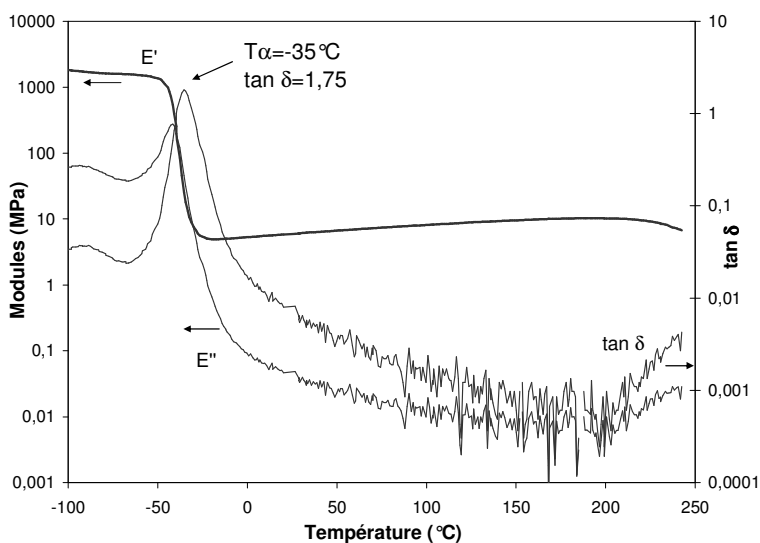


Figure III-14 – Courbes DMA obtenues avec un échantillon de plaque du matériau 100% Souple (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz).

- « Cristallinité » des domaines rigides par diffraction des rayons X aux grand angles : WAXD.

La « cristallinité » des domaines rigides a été étudiée par diffraction des rayons X (Annexe 3). Dans un premier temps, les trois matériaux modèles ont été étudiés (Figure III-15). Pour le matériau souple modèle, on voit deux pics larges dont le premier, vers 20°, correspond au halo amorphe du matériau et le second, vers 40°, correspond à la répétition du premier pic. Les matériaux rigides ont quant à eux différents pics de diffraction assez larges vers 20, 21 et 25°.

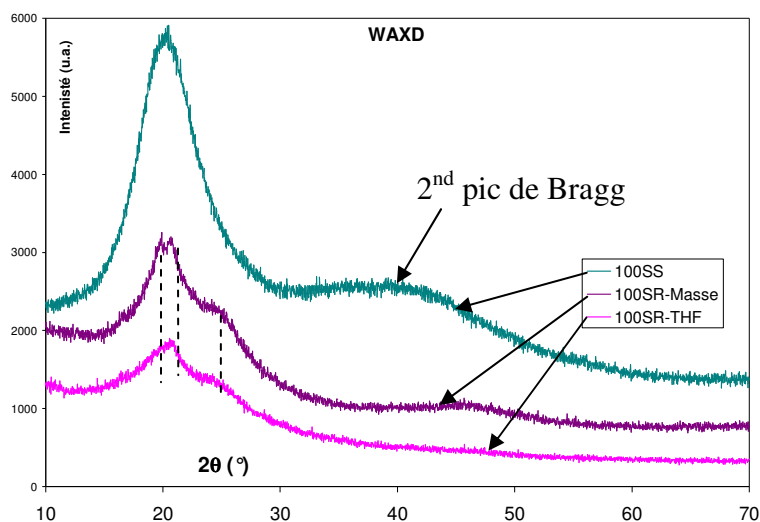


Figure III-15 – Diffractogrammes des matériaux modèles : souple synthétisé en masse, rigides synthétisés en masse et dans le THF.

La présence en DSC de multiples pics endothermiques à haute température est la preuve qu'il existe un certain état d'organisation des SR dans les domaines rigides. Le double pic est de nouveau observé en WAXD pour la formulation PP (Figure III-16), mais le premier pic est plus pointu et présente un épaulement à 24°. Le pic est assez large mais cela n'est pas la garantie d'un mauvais état cristallin, et nous pouvons au moins conclure qu'il existe une organisation, même si elle n'est pas cristalline, dans les domaines rigides [PRI-03]. Ainsi, les endothermes observés à hautes températures en DSC doivent être attribués à une « pseudo-fusion » des domaines rigides.

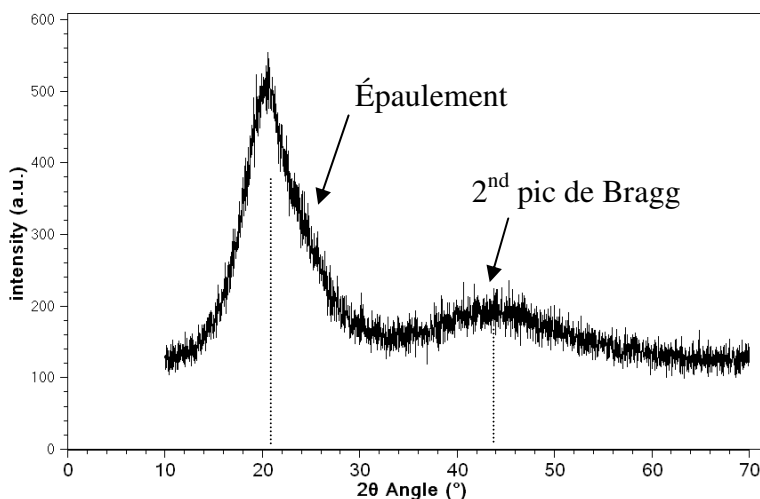


Figure III-16 – Diffractogramme d'un échantillon de plaque mature de la formulation PP003 (35% SR).

- Suivi in-situ SAXS de la morphologie lors d'une montée en température :

La diffusion des rayons X aux petits angles permet, dans le cas de la plaque de la formulation PP, d'étudier séparément les deux populations observées en MET : nodules et lamelles. Un suivi de ces populations lors d'une montée en température est effectué. L'objectif est, au travers des évolutions des diffractogrammes au passage des transitions thermiques, d'obtenir plus d'informations sur l'organisation des espèces diffusantes. Une attention particulière sera portée sur l'attribution de T_r , observée en DSC et T'_r , observée en DMA.

L'échantillon est un disque découpé dans une plaque mature d'épaisseur 2 mm de la formulation PP003 (35% SR) et de diamètre 10 mm. Il a été placé dans une cellule transparente et a été chauffé de 30 à 250°C à 3°C/min. La fréquence d'acquisition est d'un diffractogramme toutes les 30 secondes, soit une acquisition chaque 1,5°C. Les diffractogrammes, avec la correction de Lorentz, sont reportés sur la **Figure III-17** pour la gamme de température allant de 30°C à 90°C, sur la **Figure III-18** entre 90°C à 175°C et sur la **Figure III-19** entre 175°C à 250°C.

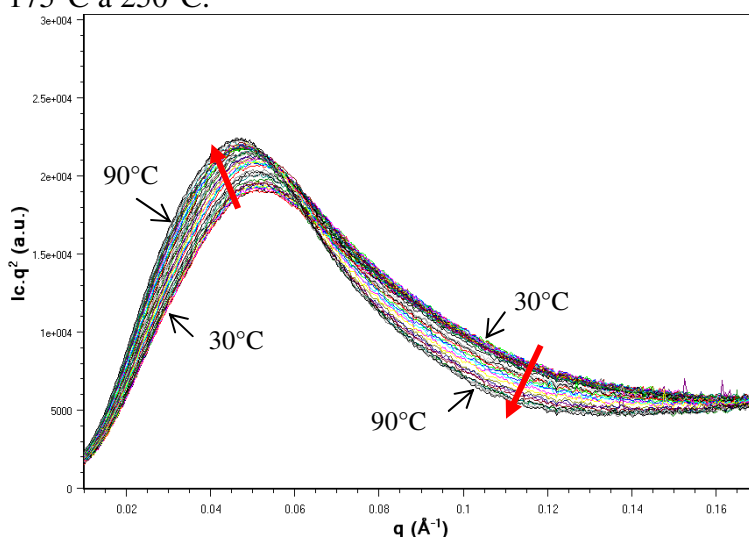


Figure III-17 – Diffractogrammes SAXS corrigés par le facteur de Lorentz ($I_c.q^2 = f(q)$) d'un échantillon de la plaque mature de PP003 (35% SR) de 2 mm d'épaisseur chauffé entre 30°C et 90°C à 3°C/min. Les flèches indiquent l'augmentation de la température.

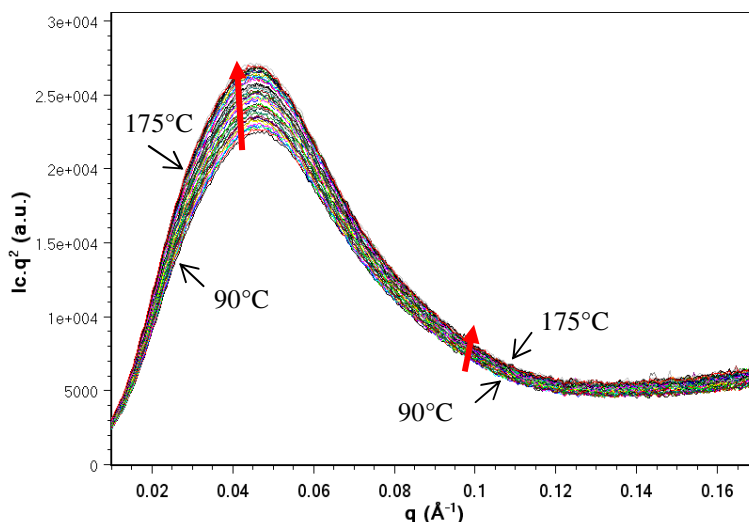


Figure III-18 – Diffractogrammes SAXS corrigés par le facteur de Lorentz ($I_c.q^2 = f(q)$) d'un échantillon de la plaque mature de PP003 (35% SR) de 2 mm d'épaisseur chauffé entre 90°C et 175°C à 3°C/min. Les flèches indiquent l'augmentation de la température.

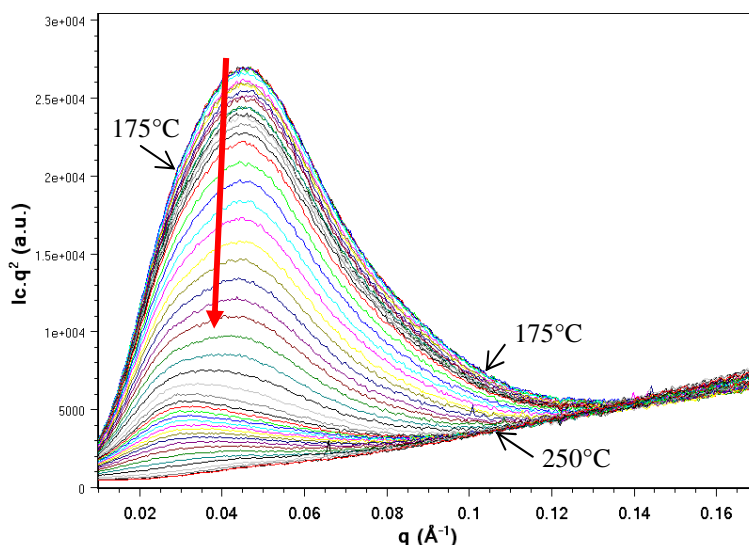


Figure III-19 – Diffractogrammes SAXS corrigés par le facteur de Lorentz ($I_c \cdot q^2 = f(q)$) d'un échantillon de la plaque mature de PP003 (35% SR) de 2 mm d'épaisseur chauffé entre 175°C et 250°C à 3°C/min. Les flèches indiquent l'augmentation de la température.

La taille moyenne R_g et la distance moyenne entre centres de nodules d_2 ont été déterminées par le modèle de *Beaucage*. La distance caractéristique dans les empilements de lamelles d_1^B a été obtenue avec la loi de Bragg sur les diffractogrammes corrigés par le facteur de Lorentz. Les variations des distances sont représentées sur la **Figure III-20** et comparées au thermogramme d'un échantillon de plaque de la formulation PP003 (35% SR) effectué à la même vitesse de chauffe de 3°C/min. Les intensités des pics sur les diffractogrammes corrigés par le facteur de Lorentz sont tracées sur la **Figure III-21**.

Différentes températures charnières sont observées sur les 2 figures : 55, 90, 175 et 200°C. Les caractéristiques des deux espèces diffusantes du matériau à ces températures sont reportées dans le **Tableau III-1**.

Tableau III-1 – Paramètres extraits du modèle de *Beaucage* pour des particules sphériques et de la loi de Bragg pour les lamelles pour les diffractogrammes SAXS de suivi en température d'une plaque mature d'épaisseur 2 mm de la formulation PP003. Incertitude : 1 Å. Températures clés, de 30°C à 250°C, montrées sur la **Figure III-20** et **Figure III-21**.

T (°C)	Nodules : Beaucage		Lamelles : Bragg	Nodules	Lamelles
	R_g (Å)	d_2 (Å)	d_1^B (Å)	Intensité (u.a.)	Intensité (u.a.)
30	34.5	121	225	788	74
55	35.2	122	226	850	108
90	38.5	129	232	918	129
175	39.2	131	236	1099	163
200	39.9	134	243	934	124
215	50.2	141	256	345	50
250	----	----	----	----	----

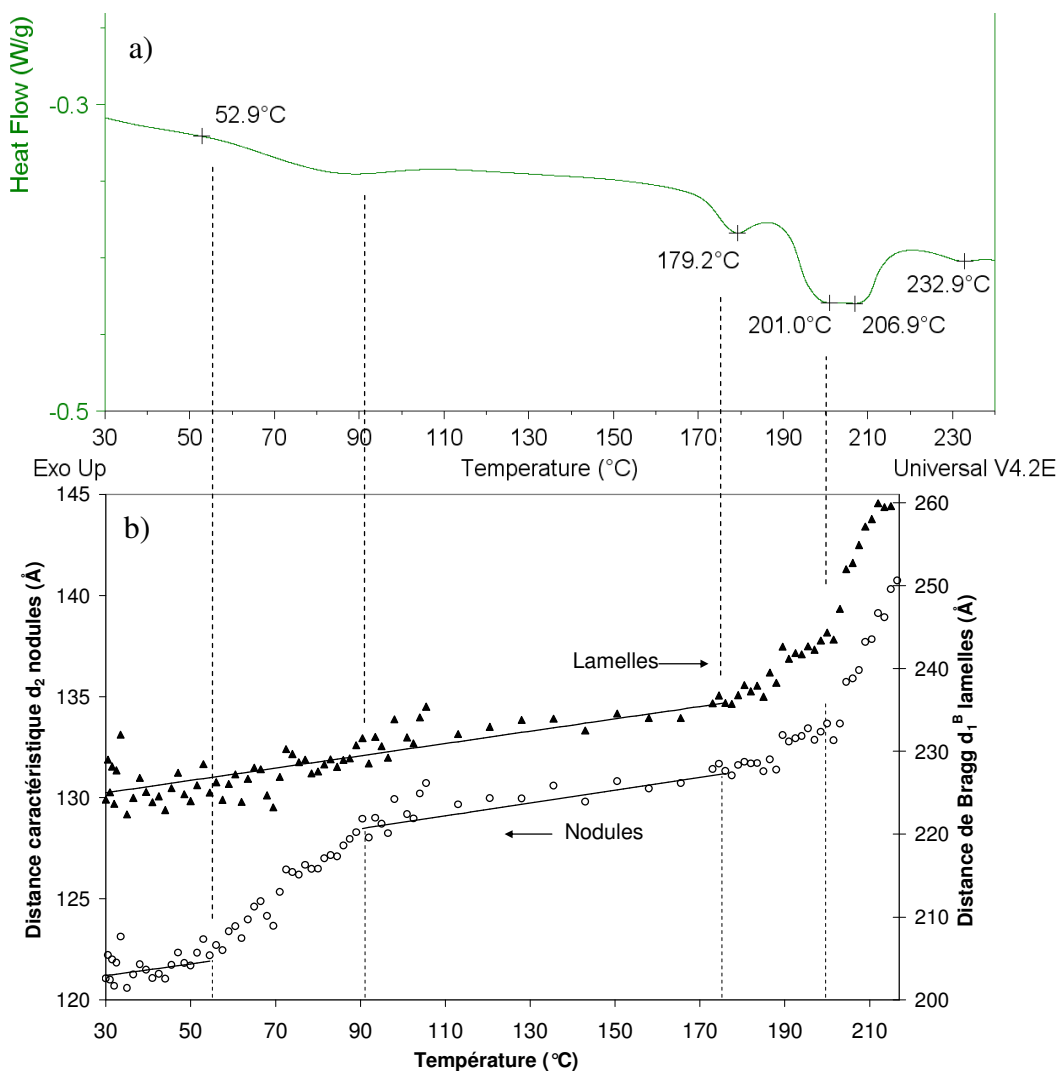


Figure III-20 – a) Thermogramme DSC d’un échantillon de plaque mature de la formulation PP003 (35% SR) (3°C/min, 1^{er} passage). b) Distances caractéristiques extraites du modèle de *Beaucage* pour les nodules et de la loi de Bragg sur les diffractogrammes corrigés par le facteur de Lorentz pour les lamelles durant une expérience de suivi *in-situ* SAXS lors d’une montée en température, de 30 à 250°C, à 3°C/min (1 diffractogramme toutes les 30s, soit tous les 1,5°C) d’une plaque mature de formulation PP003 (35% SR).

En SAXS, l’intensité diffusée est liée au degré de microséparation de phases, $\bar{\eta}^2$. Pour un système à deux phases, elle correspond à [SAI-01] :

$$\bar{\eta}^2 = \Phi_R \cdot \Phi_S \cdot (\rho_R - \rho_S)^2 \quad \text{Équation III-8}$$

où ρ_i et Φ_i sont respectivement la densité électronique et la fraction volumique de chaque phase : phase souple et domaines rigides.

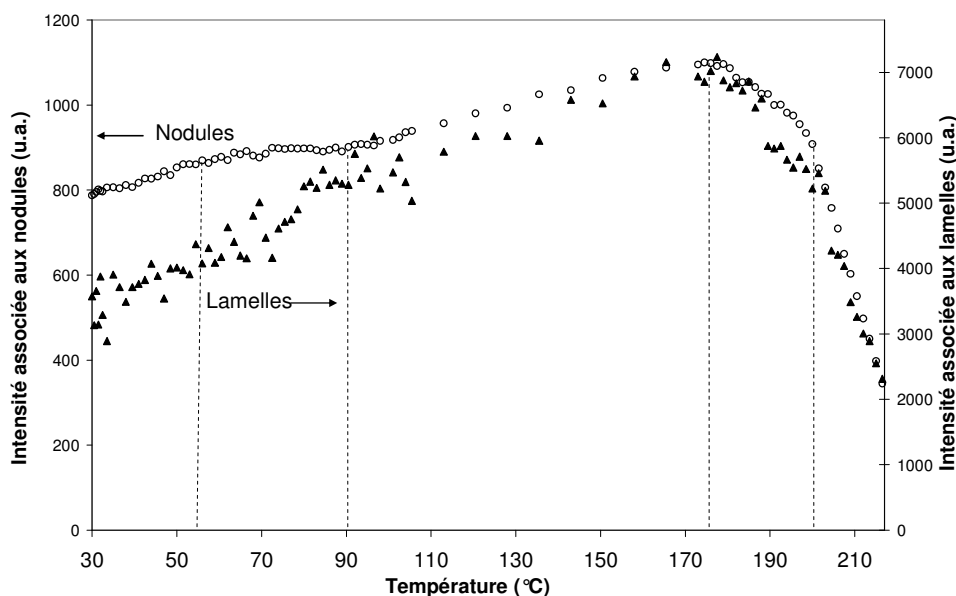


Figure III-21 – Intensités extraites de la loi de Bragg sur les diffractogrammes corrigés par le facteur de Lorentz pour les nodules et pour les lamelles durant une expérience de suivi *in-situ* SAXS lors d'une montée en température, de 30 à 250°C, à 3°C/min (1 diffractogramme toutes les 30s, soit tous les 1,5°C) d'une plaque mature de formulation PP003 (35% SR).

Entre 30 et 55°C (nodules). La distance moyenne entre centres de nodules, d_2 et le rayon moyen de ces nodules, R_g augmentent avec la dilatation thermique du matériau. Le coefficient de dilatation thermique linéaire est de $240 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (Annexe 3). La phase souple se dilate plus rapidement que les nodules car $T > T_{g_{SS}}$ et $T < T_{g_{SR}}$. La fraction volumique de la phase souple majoritaire augmente donc avec la dilatation thermique, ce qui fait diminuer le produit $\Phi_R \cdot \Phi_S$.

La densité électronique étant supérieure dans les nodules rigides et comme la densité électronique diminue plus vite dans la phase souple à cause de la dilatation, la différence des densités électroniques au carré $(\rho_H - \rho_S)^2$ augmente avec la température. Ainsi, l'intensité du pic des nodules augmente dans cette gamme de température, comme observé expérimentalement (Figure III-21).

Entre 55 et 90°C (nodules). Dans cette gamme de température, une augmentation importante de d_2 et de R_g est observée. Cette augmentation, même si elle se superpose à la dilatation thermique de la phase souple, est caractéristique d'une transition vitreuse. Elle peut éventuellement s'accompagner d'une dissolution partielle de nodules dans la phase souple ou de segments souples dans les nodules. Alors que la densité électronique de la phase souple continue à diminuer, la densité électronique des nodules diminue également et a pour conséquence un ralentissement de l'augmentation de l'intensité du pic des nodules.

A présent, il est possible d'associer la Tr (en DSC, Figure III-20a) et la baisse de module liée à Tr (en DMTA, Figure III-13) à la transition vitreuse des SR assez courts, se trouvant sous forme de nodules amorphes $T_{g_{SR}}$.

Entre 90 et 175°C (nodules). La distance caractéristique entre nodules, d_2 et le rayon moyen de ces nodules, R_g augmentent de nouveau avec la dilatation thermique du matériau, comme entre 30 et 55°C. L'intensité du pic augmente également avec la même pente qu'entre 30 et 55°C. Le fait que d_2 continue d'augmenter avec la dilatation thermique est la preuve qu'il n'y a pas dissolution complète, au moins jusqu'à la limite de solubilité, des SR courts 'liquides' et initialement amorphes dans la matrice souple. Ainsi, il semble qu'une émulsion de SR 'liquides' dans une matrice souple caoutchoutique est créée au-delà de T_{gSR} . Les nodules pourraient être en partie constitués de SR plus longs qui ne subissent pas de transition, au moins jusqu'à 175°C.

Entre 30 et 175°C (lamelles). Aucune transition n'est observée sur les SR organisés sous forme de lamelles dans cette gamme de température. La distance caractéristique de l'empilement d_2^B et l'intensité du pic augmentent de manière globalement linéaire, suivant l'expansion thermique du matériau, en l'occurrence de la phase souple qui se situe entre les lamelles. L'incertitude sur l'évaluation de d_2^B et de l'intensité est plus grande que pour les nodules en raison de la méthode d'exploitation des diffractogrammes, en l'occurrence le modèle de *Beaucage*.

Entre 175 et 200°C. L'intensité des pics des nodules et des lamelles diminue alors que les distances caractéristiques augmentent. Ces résultats sont associés à la fusion accompagnée de la dissolution des SR (Figure III-20a) les plus longs dans la matrice souple. Le degré de séparation de phases $\bar{\eta}^{-2}$ diminue pour les nodules comme pour les lamelles, ainsi que les intensités des pics.

Au delà de 200°C. La diminution des intensités, ainsi que l'augmentation des distances caractéristiques, s'accroissent. Les diffractogrammes ne sont plus exploitables au-delà de 215°C car la différence de densité électronique entre les phases est trop faible.

Cette expérience a permis d'associer le pic de réorganisation (Tr, T'r) à la transition vitreuse des SR courts sous forme de nodules amorphes T_{gSR} . Elle peut s'accompagner d'une dissolution partielle de nodules dans la phase souple ou de segments souples dans les nodules.

- *Influence de différents recuits sur la structure par DSC :*

Dans cette partie, des échantillons de plaques matures de la coulée PP003 (35% SR) vont subir différents recuits par DSC afin d'étudier l'influence du passage des transitions sur la structure du matériau.

Les paramètres déduits de la première chauffe jusqu'à 260°C à 10°C/min (Echantillon 1, Figure III-22) sont résumés dans le Tableau III-2. D'autres expériences ont été menées pour étudier séparément les quatre transitions observées (T_{gSS} , T_{gSR} , T_{m1} et T_{m2}). Pour cela, différents échantillons ont été chauffés une première fois jusqu'à 130, 185 et 220°C respectivement, refroidis à -80°C à 10°C/min puis chauffés de nouveau jusqu'à 260°C, toujours à 10°C/min. Les valeurs des différentes transitions sont reportées dans le Tableau III-2.

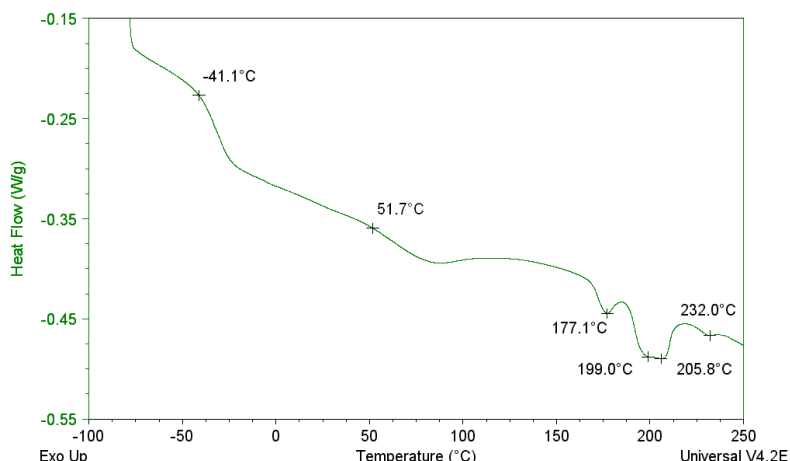


Figure III-22 – Thermogramme DSC de l'échantillon 1 d'une plaque mature de la formulation PP003 (35% SR) (10°C/min, 1^{er} passage). Les résultats sont reportés dans le **Tableau III-2**.

Tableau III-2 – Caractéristiques thermiques d'échantillons de plaques matures d'épaisseur 2 mm par DSC à 10°C/min. L'échantillon 1 a été chauffé de -80°C à 260°C. Les échantillons 2 à 4 ont d'abord été chauffés à 130, 195 et 220°C respectivement, refroidis à -80°C puis chauffés à 260°C. Les résultats sont ceux correspondant à la seconde chauffe pour les échantillons 2 à 4. *Intensité de la T_{gSR}.

n°		T _{gSS} (°C)	ΔCp _{SS} (J/g/K)	T _{gSR1} (°C)	T _{gSR2} (°C)	Inten sité*	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)
1	1 ^{ère} chauffe	-41	0,45	52	/	+	177	199/ 206	232
2	Après cycle jusqu'à 130°C	-37	0,48	54	/	-	177	197/ 206	231
3	Après cycle jusqu'à 185°C	-35	0,50	50	103	-	/	198/ 206	231
4	Après cycle jusqu'à 220°C	-33	0,54	66	/	++	/	/	231

L'échantillon 2 (**Figure III-23**) a été chauffé à 130°C (i.e. après la T_{gSR} des nodules), puis refroidi à -80°C et chauffé à 260°C. Ce recuit thermique à 130°C a eu pour effet une augmentation de la T_{gSS} (+4°C) et de ΔCp_{SS}. La température de transition thermique T_{gSR} n'a pas changé, mais son intensité a diminué. Les pics de pseudo-fusion n'ont pas été modifiés.

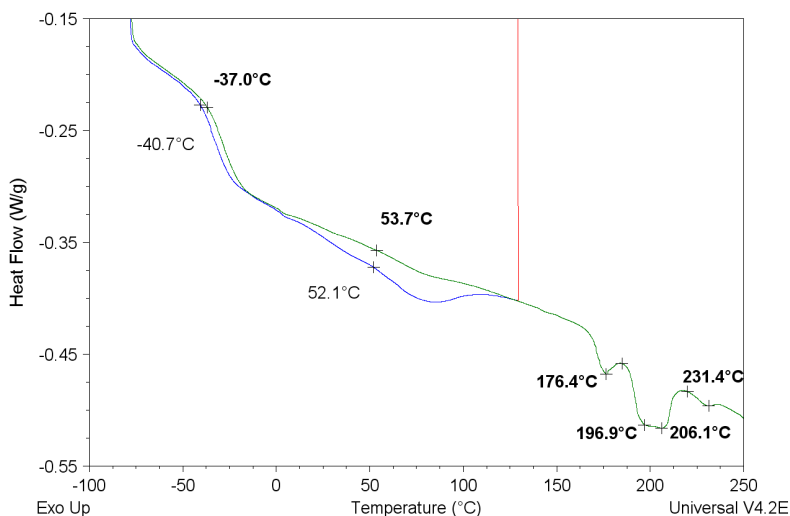


Figure III-23 – Thermogramme DSC de l'échantillon 2 d'une plaque mature de la formulation PP003 (35% SR) (10°C/min, 1^{er} passage jusqu'à 130°C). Les résultats du second passage, en gras sur cette figure, sont reportés dans le **Tableau III-2**.

Il est possible de supposer que lors de la chauffe, une partie des SR, sous forme liquide amorphe au dessus de T_{gSR} , se sont dissous dans la phase souple et sont à l'origine de l'augmentation de la T_{gSS} .

Les SR qui sont restés séparés et sous forme amorphe sont associés à la température de transition vitreuse, moins intense, $T_{gSR1} = 54^{\circ}C$. Cette valeur est inférieure à celles obtenues pour les matériaux modèles ($T_{g100\%SR\ Masse} = 112^{\circ}C$ et $T_{g100\%SR\ THF} = 102^{\circ}C$). Les SR qui forment les nodules amorphes seraient très courts. Comme la température de micromélange de phases des SR dans la phase souple T_{MMT} [SAI-01] [SAI-07] dépend de la longueur des SR, la T_{MMT1} de ces SR très courts serait inférieure à $130^{\circ}C$. Il est également possible que des SS soient dissous dans ces nodules rigides.

Les lamelles n'ont pas été affectées par ce recuit à $130^{\circ}C$.

L'échantillon 3 (Figure III-24) a été chauffé à $185^{\circ}C$ (après l'endotherme T_{m1}), puis refroidi à $-80^{\circ}C$ et chauffé de nouveau jusqu'à $260^{\circ}C$. Les augmentations de T_{gSS} (+ $6^{\circ}C$) et de ΔC_{pSS} sont plus fortes que pour l'échantillon 2. Deux T_{gSR} différentes et peu intenses, à 50 et $103^{\circ}C$, sont détectées lors de la seconde chauffe. Le premier endotherme T_{m1} a disparu tandis que les autres restent inchangés.

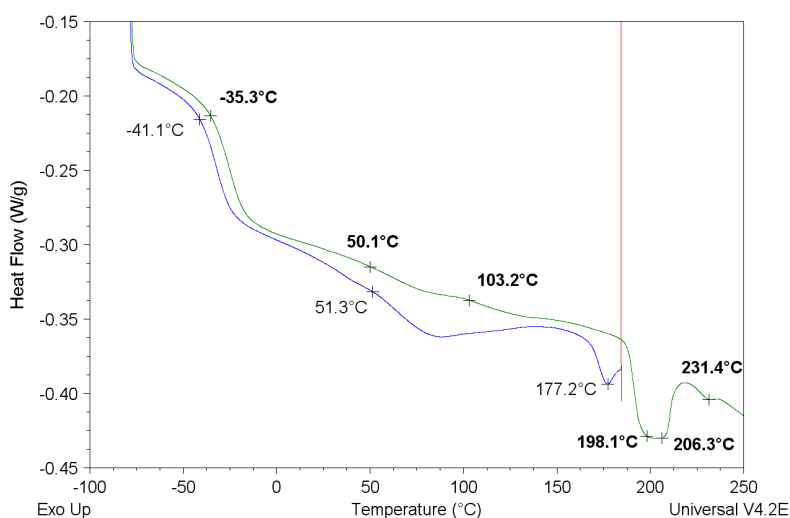


Figure III-24 – Thermogramme DSC de l'échantillon 3 d'une plaque mature de la formulation PP003 (35% SR) ($10^{\circ}C/min$, 1^{er} passage jusqu'à $185^{\circ}C$). Les résultats du second passage, en gras sur cette figure, sont reportés dans le **Tableau III-2**.

Ainsi, comme pour l'échantillon 2, une partie des SR amorphes courts s'est dissoute dans la phase souple, alors que le reste est resté sous forme amorphe, observé à $T_{gSR1} = 52^{\circ}C$. Les SR préalablement organisés dont on observe la pseudo-fusion à T_{m1} sont probablement plus longs. Une partie s'est dissoute dans la phase souple. Le reste n'a pas eu le temps de se réorganiser non plus et apparaît sous forme amorphe avec une nouvelle transition vitreuse $T_{gSR2} = 103^{\circ}C$. La disparition totale du pic à T_{m1} est la preuve qu'aucun SR long n'a eu le temps de se réorganiser lors du refroidissement à $10^{\circ}C/min$.

La valeur élevée de T_{gSR2} ($103^{\circ}C$) est un signe que les SR préalablement organisés sous forme de lamelles sont plus longs. Le fait qu'une partie de ces SR se dissolvent dans la phase souple suggère que la température de microséparation de phases avec la phase souple, T_{MMT2} [SAI-01] [SAI-07], est inférieure à $185^{\circ}C$.

L'échantillon 4 (Figure III-25) a été chauffé à 220°C (après l'endotherme T_{m2}), puis refroidi à -80°C et chauffé de nouveau jusqu'à 260°C. Les augmentations de T_{gSS} (+8°C) et de ΔC_{pSS} sont encore plus fortes que pour l'échantillon 3. Dans ce cas, on observe une T_{gSR} , très large et très intense, à 66°C environ. Cette transition correspond probablement à la transition vitreuse d'un ensemble de SR de plusieurs longueurs différentes. Les deux premiers endothermes T_{m1} et T_{m2} ont disparu. Seul le pic T_{m3} est inchangé. Les SR organisés ont 'fondu' et se trouvent en partie dissous dans la phase souple et pour le reste sous forme amorphe.

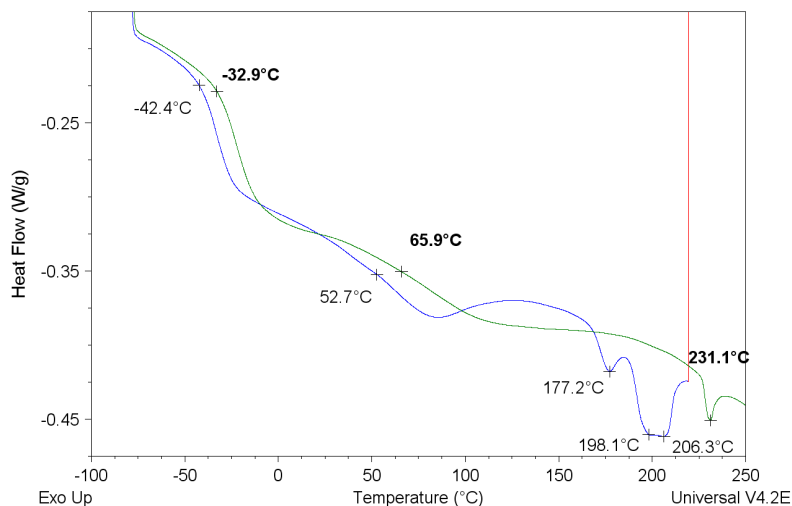


Figure III-25 – Thermogramme DSC de l'échantillon 4 d'une plaque mature de la formulation PP003 (35% SR) (10°C/min, 1^{er} passage jusqu'à 220°C). Les résultats du second passage, en gras sur cette figure, sont reportés dans le **Tableau III-2**.

Il semble que le 1^{er} pic de fusion $T_{m1}=177^{\circ}\text{C}$, associé à $T_{gSR2}=103^{\circ}\text{C}$, correspond à des SR plus longs que le second pic de fusion $T_{m2}=200^{\circ}\text{C}$, associé à $T_{gSR}\approx 70^{\circ}\text{C}$. Ce résultat ne concorde pas avec les travaux de *Tonelli et al.* [TON-99] qui disent qu'une augmentation de la température de fusion correspond à une augmentation du nombre de motifs MDI-HQEE dans le SR.

Si on considère deux tailles de SR : les plus courts ($T_{gSR1}=53^{\circ}\text{C}$) auraient une T_{MMT1} faible et se dissoudraient dans la phase souple dès que T_{gSR1} est atteinte. Les plus longs ($T_{gSR2}=103^{\circ}\text{C}$) auraient une T_{MMT2} inférieure à 175°C. La dissolution d'une partie des nodules a lieu entre 50 et 100°C. La dissolution du reste des nodules et des lamelles débute à 175°C et s'accélère à 200°C. Ces deux domaines de température peuvent être corrélés avec les deux endothermes T_{m1} et T_{m2} observés en DSC.

- Estimation des modules des phases nodulaires et lamellaires :

A présent, il est possible de réutiliser les courbes de DMA des formulations PP008 (35% SR, **Figure III-13**) et du matériau souple (**Figure III-14**) pour estimer, à l'aide des valeurs de modules, les proportions des phases nodulaires et lamellaires.

Le module E' d'une autre formulation PP (PP013), contenant 40% de SR, est superposé sur la **Figure III-26** aux modules E' de PP008 (35% SR) et du matériau souple. L'augmentation du taux de SR a pour effet principal une augmentation du module élastique du matériau [**HAR-90**] [**SPA-90**].

Les grandeurs caractéristiques sont reportées dans le **Tableau III-3**, ainsi que les modules E' à 35°C et 140°C.

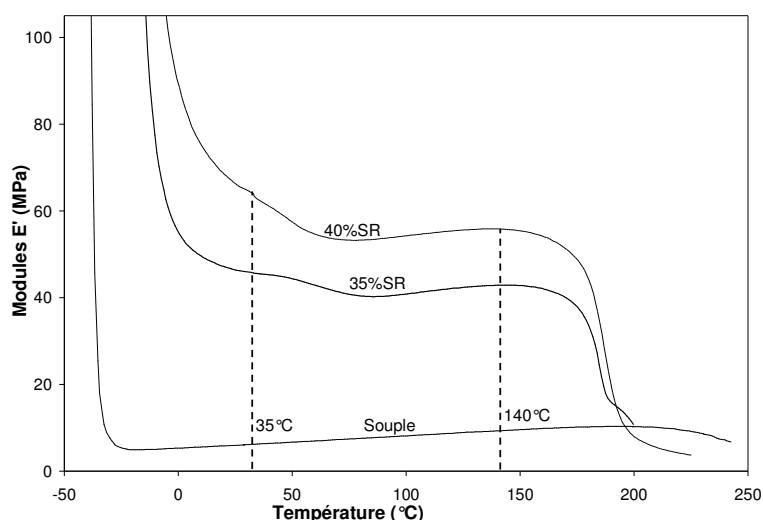


Figure III-26 – Comparaison des modules élastiques E' obtenus par DMA pour des échantillons de plaques mûries des formulations PP008 (35%SR), PP013 (40%SR) et matériau souple (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz).

Tableau III-3 – Caractéristiques DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d'échantillons de plaques mûries des formulations PP008 (35%SR), PP013 (40%SR) et matériau souple.

	Tα (°C)	tanδ			E' (MPa)	
		Tα	22°C	140°C	35°C	140°C
PP008 (35% SR)	-15	0,50	0,033	0,005	45,5	43,0
PP013 (40% SR)	-19	0,34	0,052	0,007	62,5	56,0
Matériau souple	-35	1,75	0,007	0,0007	6,3	9,3

A 35°C, les matériaux à 35 et 40% de SR ont un module supérieur au matériau souple en raison des effets de charge des nodules amorphes et des lamelles organisées. Par contre, à 140°C, les nodules sont liquides amorphes et ne contribuent plus à l'augmentation du module.

Ainsi, en utilisant les modules E' des 3 formulations à 140°C, on peut calculer le module des phases lamellaires. Nous supposons également que le matériau à 35% de SR a environ 13% de SR sous forme de lamelles. On suppose que le module de la matrice souple est peu influencé par les SR dissous et les nodules liquides amorphes non dissous.

Précisons qu'il a été impossible d'analyser les SR modèles en DMA et donc d'en déterminer leur module, en raison d'un manque de cohésion du matériau.

Le calcul par une loi des mélanges permet d'estimer le module des lamelles à environ 270 MPa à 140°C. Le taux de SR sous forme de lamelles dans le matériau à 40% SR serait alors de 18%. Le module du matériau PP (35 ou 40% SR) est calculé, à une température donnée, par l'Équation III-9.

$$E_{PP} = \%_{lamelles} \cdot E_{lamelles} + \%_{nodules} \cdot E_{nodules} + \%_{souple} \cdot E_{souple} \quad \text{Équation III-9}$$

où $\%_i$ et E_i sont respectivement les taux volumiques et modules de lamelles, nodules et phase souple, à une température donnée.

Si on suppose à présent que le module des lamelles est inchangé entre 35 et 140°C, il est possible d'estimer le module des phases nodulaires et leur proportion dans les matériaux à 35 et 40% de SR. Le matériau à 35% de SR étant constitué d'une proportion de SR dissous dans la matrice souple et de 13% de lamelles, on peut supposer que les nodules correspondent à 10% du matériau.

Cette deuxième étape de calcul permet d'estimer le module des nodules à environ 60 MPa. Le taux de SR sous forme de nodules dans le matériau à 40% SR serait alors de 17%.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-4 et le Tableau III-5. Ils permettent de valider les ordres de grandeurs des modules des phases et des proportions de chacune. A noter que les nodules ont un pouvoir renforçant moins important que les lamelles.

Tableau III-4 – Approximations des taux volumiques des différentes phases estimées pour les plaques mûries des formulations PP008 (35%SR), PP013 (40%SR) et matériau souple.

	Approximation des taux de phases		
	Lamelles	Nodules	Phase souple
35%SR (PP008)	13	10	77
40%SR (PP013)	18	17	65
Matériau souple	0	0	100

Tableau III-5 – Estimation des modules d'Young des différentes phases présentes dans les plaques mûries des formulations PP008 (35%SR), PP013 (40%SR) et matériau souple.

	Estimation des modules E' (MPa)	
	35°C	140°C
Lamelles	270	270
Nodules	60	« Liquide »
Phase souple	5,9	9,3

Pour conclure à propos de la structure des plaques matures de PU segmentés de la formulation PP, on peut dire qu'environ la moitié du matériau est constitué de structures de forme sphérolitique. Dans ces sphérolites, les lamelles représentent environ 13% massiques et la distance caractéristique est d'environ 200 Å. Les lamelles sont constituées de SR organisés. L'espace inter-lamellaire est constitué de phase souple.

La seconde moitié du matériau est la matrice souple. Cette matrice contient des SR dissous. Cette matrice souple est également nanostructurée par des nodules constitués de SR amorphes. La distance de corrélation des nodules est d'environ 100 Å sachant que leur diamètre moyen est d'environ 60 Å. La transition Tr est associée à la transition vitreuse des SR amorphes qui constituent les nodules de Tg_{SR1}. Puisque les valeurs du facteur P de Porod, du modèle de *Beaucage*, sont proches de 4, l'interface entre les nodules et la phase souple est bien définie.

A présent, étudions l'influence de l'exothermie pour des échantillons de forte épaisseur en comparant la morphologie des plaques de 2 mm d'épaisseur avec des cylindres de diamètre 39 mm.

III.1.1.2 Comparaison entre une plaque et un cylindre, coulés dans des moules à 130°C.

Lors de la coulée dans les moules à 130°C, l'exothermie de réaction porte la température au cœur du cylindre de 39 mm de diamètre à environ 165°C, avec un gradient de température jusqu'au bord, alors que l'exothermie est de seulement quelques degrés pour les plaques d'épaisseur 2 mm.

Afin d'étudier l'influence de la géométrie sur la morphologie, les plaques sont comparées au bord et au cœur des cylindres.

Les clichés de microscopie MET du bord et du cœur des cylindres montrent une morphologie comparable aux plaques : des lamelles sous forme de sphérolites et des nodules dispersés dans la matrice souple. Le MET est une technique très locale et ne permet pas toujours de caractériser d'éventuelles différences de morphologie et/ou de structure.

Les résultats de DSC sont représentés, avec les valeurs caractéristiques, sur la **Figure III-27**. De même, les résultats de DMA sont représentés sur la **Figure III-28** et les valeurs caractéristiques reportées dans le **Tableau III-6**. Les différentes prises d'échantillons dans les plots sont détaillées dans l'**Annexe 5**.

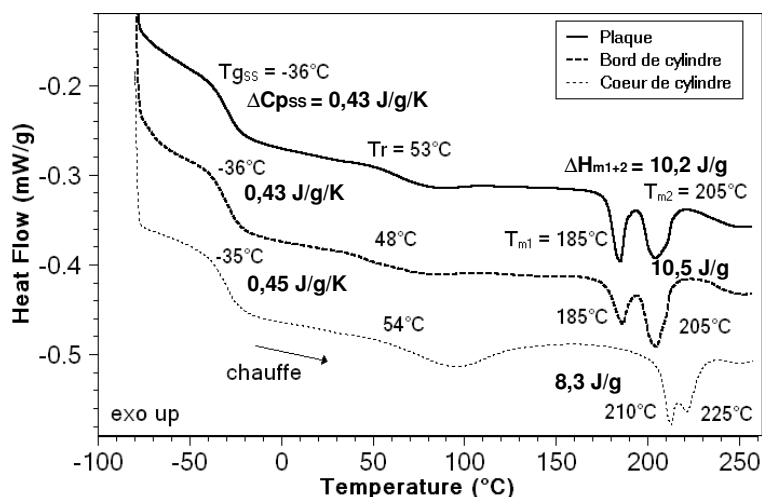


Figure III-27 – Courbes DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons matures de la formulation PP008 (35% SR, moules à 130°C) : comparaison entre plaque, bord de plot et cœur de plot.

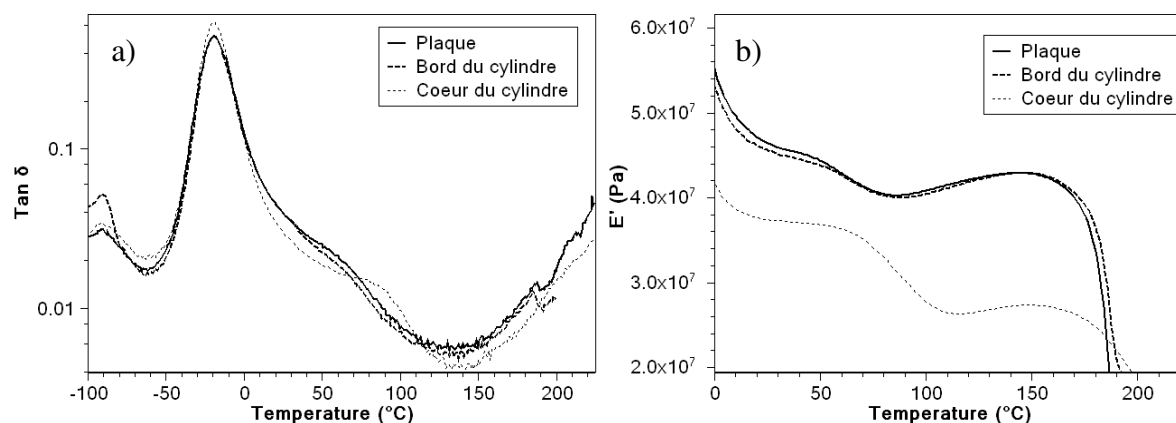


Figure III-28 – Courbes a) d’amortissement et b) du module élastique en DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d’échantillons matures de la formulation PP008 (35% SR, moules à 130°C) : comparaison entre plaque, bord de plot et cœur de plot

Tableau III-6 – Caractéristiques DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d’échantillons matures de la formulation PP008 (35% SR, moules à 130°C) : comparaison entre plaque, bord de plot et cœur de plot.* Minimum local de E' après T'r.

	T α (°C)	T'r (°C)	tan δ			E' (MPa)		
			T α	22°C	140°C	22°C	Minimum*	140°C
Plaque	-21	63	0,45	0,040	0,005	47	40 (à 86°C)	43
Bord du cylindre	-20	64	0,47	0,039	0,005	46	40 (à 89°C)	43
Cœur du cylindre	-19	85	0,61	0,035	0,004	37	26 (à 115°C)	27

Les caractéristiques physiques du bord du cylindre sont effectivement proches de celles de la plaque. Dans les deux cas, la matière était en contact avec les parois d’un moule à 130°C.

Contrairement à la plaque et au bord de plot, le cœur montre une organisation différente. La T g_{SS} (en DSC) et la T α (en DMA) sont inchangées, signe que le taux de SR dissous dans la matrice souple est le même. Par contre, l’intensité du pic de tan δ à T α est clairement supérieure au cœur (0,61), montrant qu’il contient plus de matrice souple.

Les domaines rigides organisés ont des températures de fusion plus hautes en DSC, avec une enthalpie globale de fusion ΔH_{m1+2} plus faible. Le module E' à 140°C est plus faible pour le cœur (27 MPa contre 43 MPa pour la plaque). Il y a moins de SR sous forme de lamelles au cœur mais ces lamelles sont mieux organisées (T $m1$ et T $m2$ plus élevées).

Le module E' à 22°C est plus faible pour le cœur (37 MPa contre 47 MPa pour la plaque). Cela est en partie dû à la plus faible quantité de lamelles rigides à cœur.

En DMA, la perte de module observée à température intermédiaire est liée à la transition vitreuse des SR sous forme de nodules. Cette perte, calculée entre 22°C et le minimum local après T'r (Tableau III-6), est plus importante pour le cœur (-11 MPa) que pour le bord (-6 MPa) et la plaque (-7 MPa). Cela montre que le cœur contient plus de SR sous forme de nodules amorphes. Ce résultat est en accord avec une plus faible quantité de SR organisés sous forme de lamelles à cœur. Les approximations ont montré que les nodules ont un module intrinsèque plus faible que les lamelles, ce qui explique que le module E' à 22°C soit globalement plus faible.

L'exothermie constatée à 165°C à cœur a favorisé l'arrangement des SR sous forme de nodules amorphes par rapport aux lamelles organisées.

Le gradient de température lors de la synthèse a eu pour conséquence un gradient de morphologie. L'étude de ce gradient radial de morphologie a été complétée en effectuant une mesure de SAXS tous les 3 mm du cœur vers le bord. A noter qu'en dehors des deux extrémités des joncs, en contacts avec les bords du moule et tronçonnées avant étude, il n'y a pas de gradient longitudinal de morphologie.

Les diffractogrammes à cœur du plot sont représentés sur la **Figure III-29** en $I_c=f(q)$ et sur la **Figure III-30** avec la correction de Lorentz. Les résultats extraits des diffractogrammes effectués radialement sont regroupés dans le **Tableau III-7** pour le modèle de *Beaucage* et le **Tableau III-8** pour la loi de *Bragg* et la fonction d'autocorrélation.

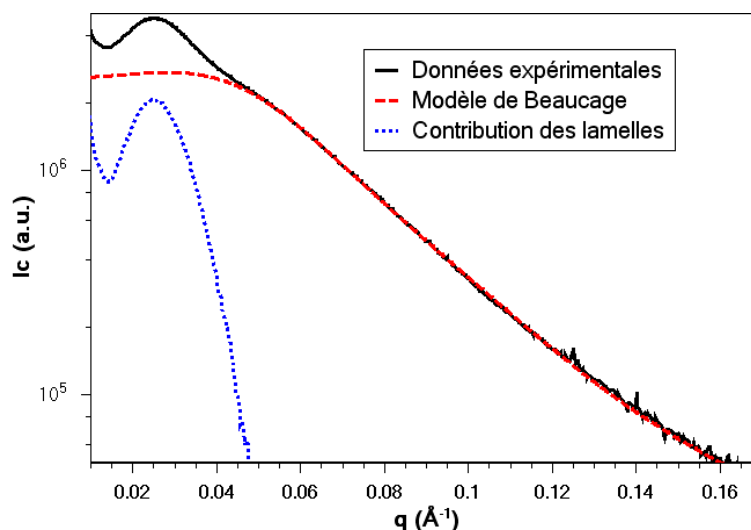


Figure III-29 – Diffractogramme SAXS ($I_c=f(q)$) d'un échantillon de cœur de plot mature de PP008 (35% SR) coulé dans des moules à 130°C. Représentation du signal expérimental, du modèle de *Beaucage* (ligne discontinue) servant à modéliser la contribution des nodules sans la contribution du premier pic à 0,03 Å⁻¹ et qui superpose le signal expérimental à partir de 0,06 Å⁻¹ et le reste de l'intensité (ligne pointillée) attribuée à l'empilement lamellaire à 0,03 Å⁻¹.

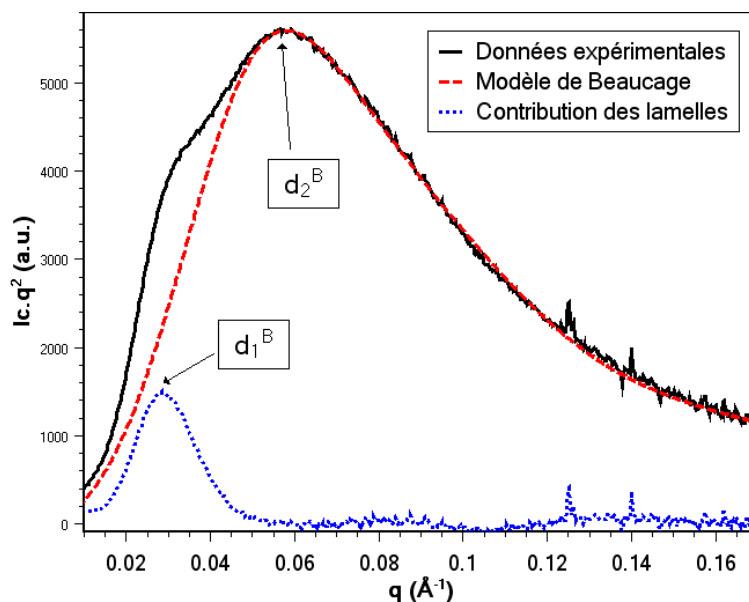


Figure III-30 – Diffractogramme SAXS, représenté sur la **Figure III-4**, corrigé par le facteur de Lorentz ($I_c.q^2=f(q)$) d'un échantillon de cœur de plot mature de PP008 (35% SR) coulé dans des moules à 130°C. Représentation du signal expérimental, du modèle de *Beaucage* (ligne discontinue) servant à modéliser la contribution des nodules sans la contribution du premier pic à 0,03 Å⁻¹ et qui superpose le signal expérimental à partir de 0,06 Å⁻¹ et le reste de l'intensité (ligne pointillée) attribuée à l'empilement lamellaire à 0,03 Å⁻¹.

Tableau III-7 – Paramètres extraits du modèle de *Beaucage* pour des particules sphériques pour les diffractogrammes SAXS d'une plaque d'épaisseur 2 mm et d'un plot de diamètre 39 mm enregistrés radialement tous les 3 mm de la formulation mature PP008. Incertitude : 1 Å.

	R_g (Å)	d_2 (Å)	k	P
Coeur du cylindre (r = 0 mm)	30	111	0,82	3,9
r=3	30	111	0,87	3,9
r=6	30	111	0,85	3,9
r=9	30	111	0,81	3,9
r=12	31	114	0,87	3,9
r=15	31	116	0,79	3,9
Bord du cylindre (r=18,5)	32	116	0,83	3,9
Plaque	32	117	0,87	3,9

Tableau III-8 – Paramètres extraits de la loi de Bragg sur les diffractogrammes SAXS avec correction de Lorentz et de la fonction d'autocorrélation 1-D pour une plaque d'épaisseur 2 mm et un plot de diamètre 39 mm enregistrés radialement tous les 3 mm de la formulation mature PP008. Incertitude : 1 Å.

	d_2^B (Å)	d_1^B (Å)	L_p (Å)	Φ_1
Coeur du cylindre (r = 0 mm)	108	222	204	13,6%
r=3 mm	108	222	204	13,6%
r=6	108	222	204	13,6%
r=9	109	213	197	13,5%
r=12	109	207	190	12,7%
r=15	111	196	182	12,8%
Bord du cylindre (r=18,5)	117	211	199	11,2%
Plaque	115	209	197	11,7%

Les diffractogrammes obtenus à cœur peuvent être comparés aux observations MET (**Figure III-31**). En effet, sur les **Figure III-31a** et **b**, les lamelles sont bien visibles, avec une longue période d'environ 200 Å, ce qui correspond au pic observé en SAXS vers $0,03 \text{ \AA}^{-1}$.

De même, des « gros » nodules sont observés sur la **Figure III-31c**. La grande majorité des nodules ont une taille trop faible pour être observés.

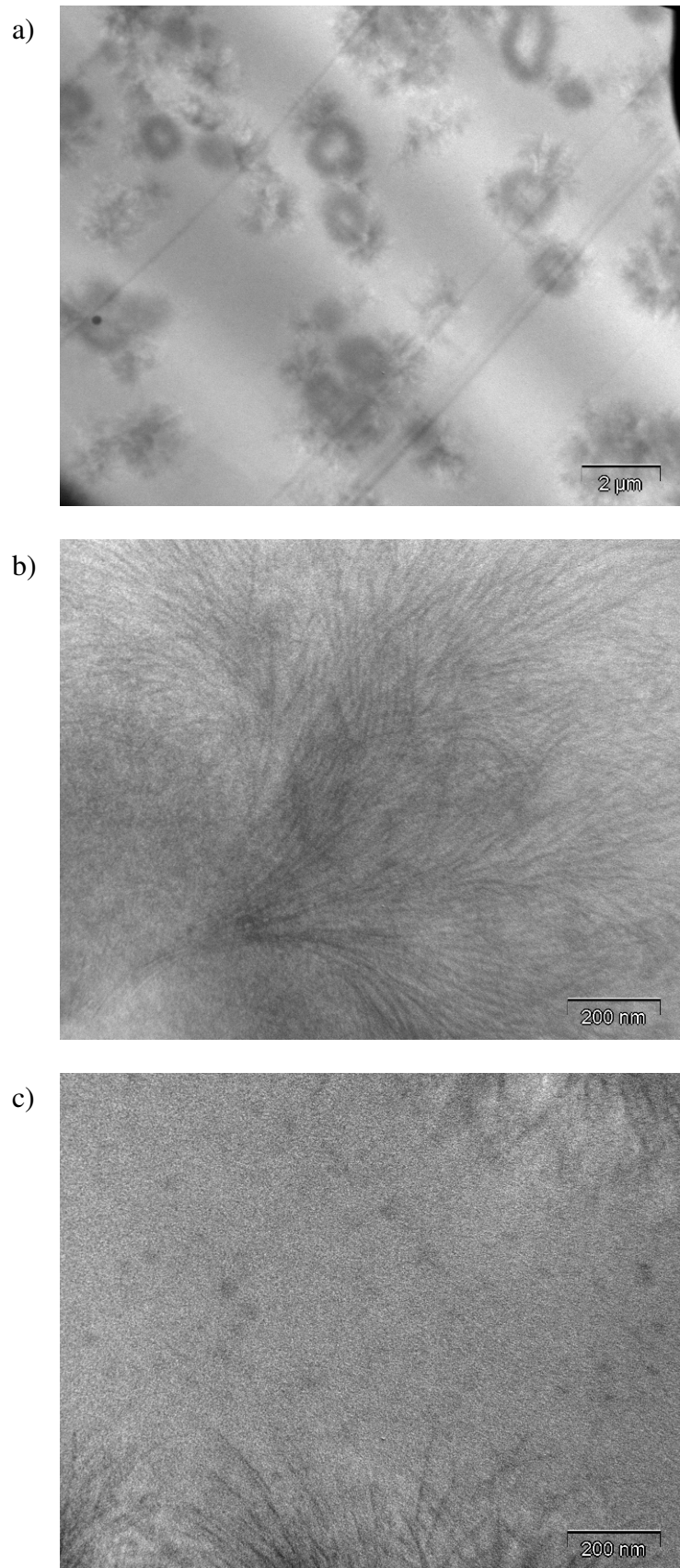


Figure III-31 – Micrographies MET du cœur d'un plot mature de la formulation PP008 (35% SR) :
a) faible grossissement (surface analysée : $\sim 200 \mu\text{m}^2$) ; b) détail d'une zone riche en lamelles ;
c) possibles « gros » nodules (diamètre ~ 30 à 50 nm).

Le SAXS valide les résultats obtenus par DSC et DMA. Le bord du cylindre et la plaque ont quasiment la même morphologie.

Par contre, de fines différences de morphologie dans le cylindre, du cœur vers le bord, sont mises en évidence. En particulier, la distance de corrélation des nodules d_2 passe de 108 à 117 Å. L'exothermie de la réaction, plus forte à cœur, a mené à une morphologie légèrement plus fine qu'au bord du cylindre. La fraction de lamelles dans les sphérolites Φ_1 est légèrement plus forte à cœur. Le cœur ayant un taux global de SR sous forme de lamelles plus faible à cœur qu'au bord, il faut supposer qu'il y a moins de sphérolites à cœur.

L'exposant P de la loi de Porod est constant et égal à 3,9, montrant que les interfaces sont nettes dans tout le matériau. Le degré de corrélation k est globalement constant et égal à environ 0,8, preuve que le pic de corrélation entre les nodules est peu intense.

En conclusion, il existe un gradient de morphologie dans les cylindres matures. Il est très probablement dû à l'exothermie lors de la mise en œuvre du matériau. Le bord du cylindre a une morphologie similaire à la plaque, car dans les deux cas la matière était très proche des parois des moules portés au préalable à 130°C.

III.1.1.3 Influence de la température des moules sur la morphologie de la formulation PP

La plaque coulée dans un moule à 130°C est représentative du bord du plot coulé dans des moules à 130°C. Par contre, et du fait de l'exothermie jusqu'à environ 160°C au cœur du plot, la structure à cœur est différente. Afin d'essayer d'obtenir une plaque représentative de la morphologie du cœur coulé dans des moules à 130°C, voire même obtenir un cylindre sans gradient de morphologie, ces deux géométries ont été coulées dans des moules portés préalablement à une température plus haute, proche de celle atteinte au cœur à cause de l'exothermie de la réaction.

Ainsi, une coulée de la même formulation PP (35% SR), appelée PP004, a été effectuée dans des moules portés à 160°C puis comparée à une plaque coulée dans des moules à 130°C, ici PP003 (35% SR). Il est intéressant d'étudier l'influence de la température des moules sur les cœurs de joncs, sur les plaques puis de comparer le cœur coulé à 130°C avec la plaque coulée à 160°C.

Notons toutefois que ces moules ne sont pas thermorégulés mais simplement préchauffés. Or, la matière au moment du mélange qui précède immédiatement la coulée, se compose d'environ deux tiers de prépolymère à 100°C et d'un tiers d'allongeur de chaînes à 140°C. On peut donc estimer la température du mélange avant exothermie à environ 115-120°C.

Si le contact avec la paroi du moule peut élever la température de cette matière, elle doit également induire réciproquement une rapide diminution de la température de la paroi des moules d'épaisseur 10 mm. Les phénomènes observés ne seront donc certainement pas aussi marqués que ce que l'on aurait pu attendre pour des parois véritablement maintenues à 160°C.

III.1.1.3.1 Comparaison des cœurs de plots coulés dans des moules à 130 et 160°C

Au cours de la mise en œuvre, les cœurs de plots coulés dans des moules à 130 et 160°C ont atteint la même température, c'est-à-dire environ 160°C. Lorsque l'on étudie ces cœurs en DSC et en SAXS (Figure III-32), on note effectivement très peu de différences. De même, les modules obtenus en DMA sont très proches.

Comme on pouvait s'y attendre, l'effet de la température initiale de la paroi est faible par rapport à la masse de matière concernée, et on peut supposer que dans les deux cas, la température initiale à cœur est quasiment la même, environ 115°C.

La T_{gSS} et la T_{mSR} sont identiques, ainsi que le pic de diffraction aux petits q , associés aux lamelles. Le pic de réorganisation a la même intensité, mais à une température un peu plus importante. Le second pic de diffraction a la même intensité, mais il correspond à une distance caractéristique de 8,5 nm à 130°C, contre 9,8 à 160°C.

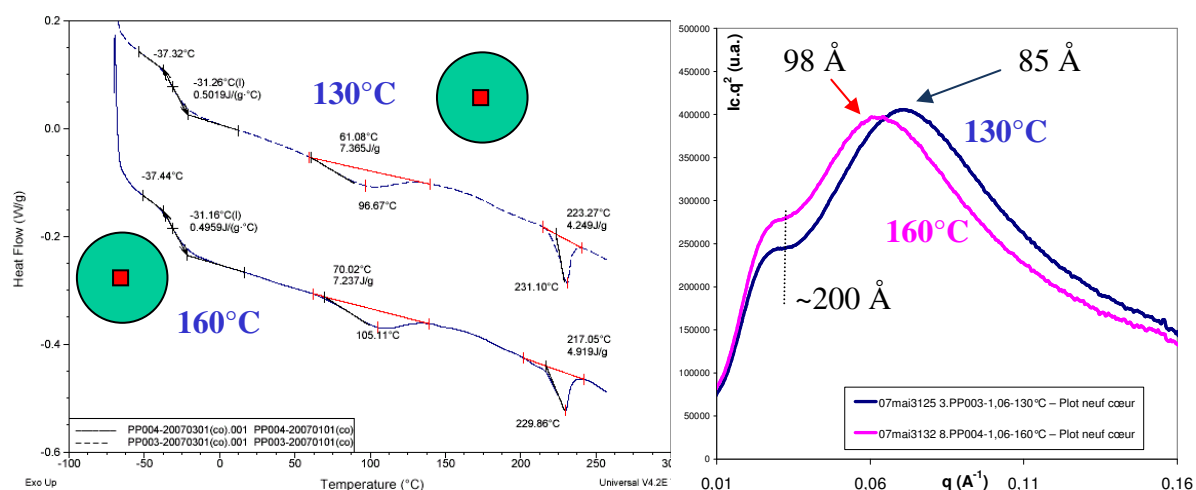


Figure III-32 – a) Thermogrammes DSC et b) diffractogrammes SAXS corrigés par le facteur de Lorentz d'échantillons de cœur de plot de la formulation PP coulés dans des moules à 130°C et 160°C (10°C/min, 1^{er} passage).

La température du moule a donc peu d'influence sur la morphologie en masse au cœur d'une pièce volumineuse car la température réelle de l'échantillon est essentiellement réglée par l'exothermie du système réactif.

III.1.1.3.2 Comparaison de plaques coulées dans des moules à 130 et 160°C

Lors de la mise en œuvre des plaques dans les moules à une température initiale de 130°C, la température de la matière a atteint 135°C. Par contre, dans le cas des moules préalablement chauffés à 160°C, l'exothermie n'a pu être mesurée en raison du faible temps de vie de la matière. Toutefois, il semble peu probable que la matière ait eu le temps d'atteindre la température de 160°C.

En DSC (Figure III-33), la température de transition vitreuse des nodules amorphes est plus élevée pour une plaque coulée dans des moules à 160°C. La perte de module de conservation associée a lieu également à plus haute température (Figure III-34a).

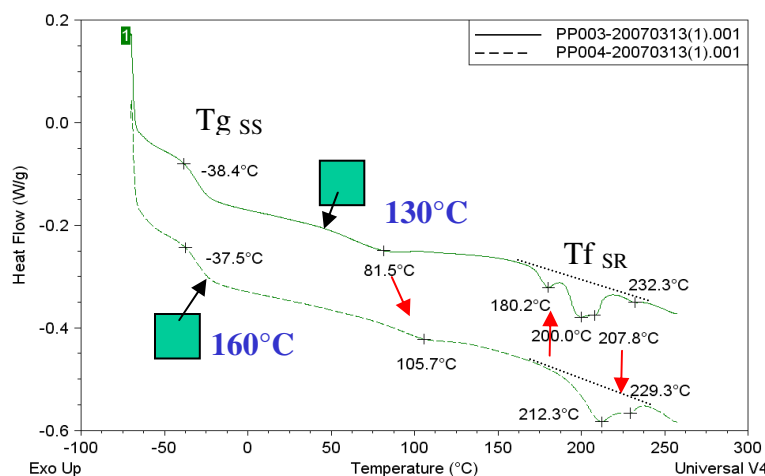


Figure III-33 – Thermogrammes DSC d'échantillons de plaques de la formulation PP coulées dans des moules à 130°C et 160°C (10°C/min, 1^{er} passage).

Les pics de fusion vers 180 et 200°C tendent à disparaître, tandis que l'intensité des pics vers 210 et 230°C augmente. Les SR dans les domaines rigides sont donc mieux organisés dans des plaques coulées dans des moules à 160°C qu'à 130°C.

La quantité de SR dans la phase souple est inchangée, ce qui est confirmé par la superposition des pics de l'amortissement en DMA (Figure III-34b).

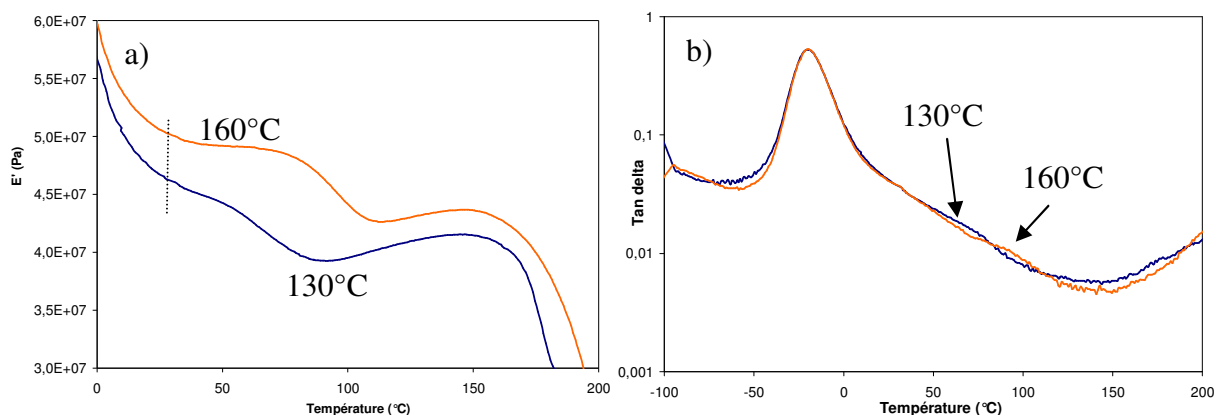


Figure III-34 – Courbes a) du module de conservation et b) de l'amortissement en DMA d'échantillons de plaques de la formulation PP coulées dans des moules à 130°C et 160°C (3°C/min, 1 Hz, 0,1% de déformation, 1^{er} passage).

Sur les diffractogrammes de SAXS, on note que le pic de corrélation est plus large dans les moules à 160°C et « commence » à des valeurs de q légèrement inférieures (Figure III-35).

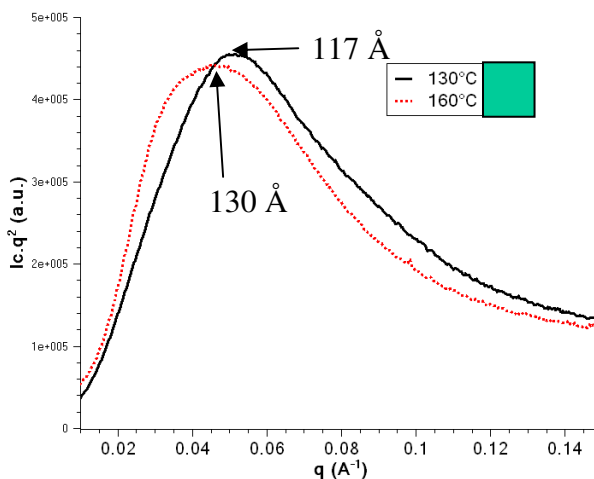


Figure III-35 – Diffractogrammes SAXS corrigés par le facteur de Lorentz de plaques matures coulées dans des moules à 130°C (PP003) et 160°C (PP004).

L'épaulement dû à la présence d'empilements lamellaires est plus intense pour la plaque coulée à 160°C que pour la plaque à 130°C (Figure III-5). Le module E' à 140°C est également plus élevé pour la plaque coulée dans un moule à 160°C que pour la plaque coulée dans un moule à 130°C, on peut donc penser qu'il y a plus de lamelles formées.

En MET, surtout aux plus forts grossissements (Figure III-37 et Figure III-38), on note en effet que ces lamelles semblent plus épaisses et plus longue pour PP004 (moule à 160°C), alors que l'on note la présence de plus petites entités évoquant même parfois des fibrilles dans le cas de PP003 (moule à 130°C). En revanche, ces zones rigides occupent globalement le même espace dans les deux cas.

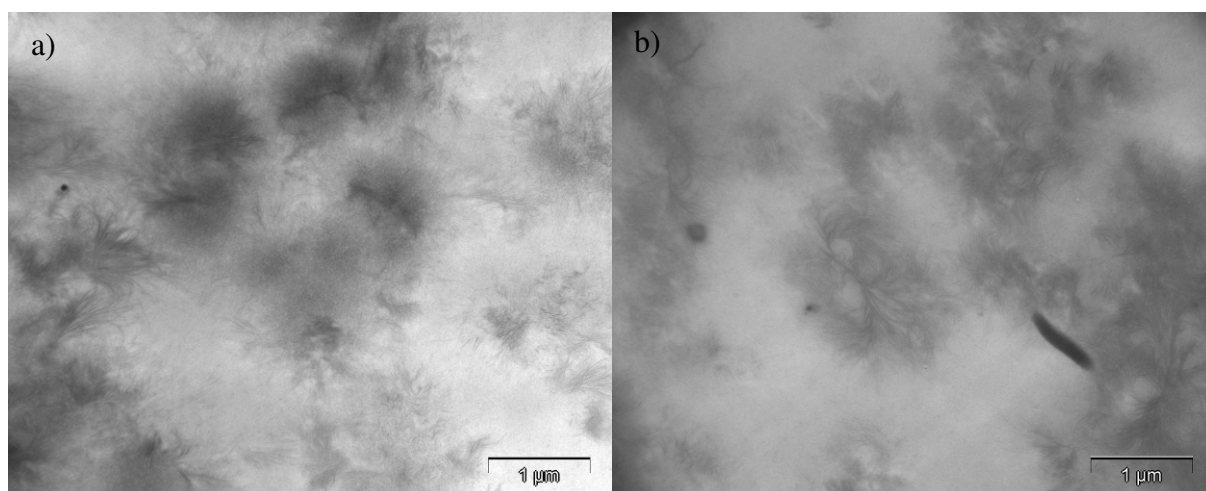


Figure III-36 – Micrographies MET à grossissement moyen (surface analysée : $\sim 28 \mu\text{m}^2$) a) d'une plaque mature PP003 (moule à 130°C) et b) d'une plaque mature PP004 (moule à 160°C).

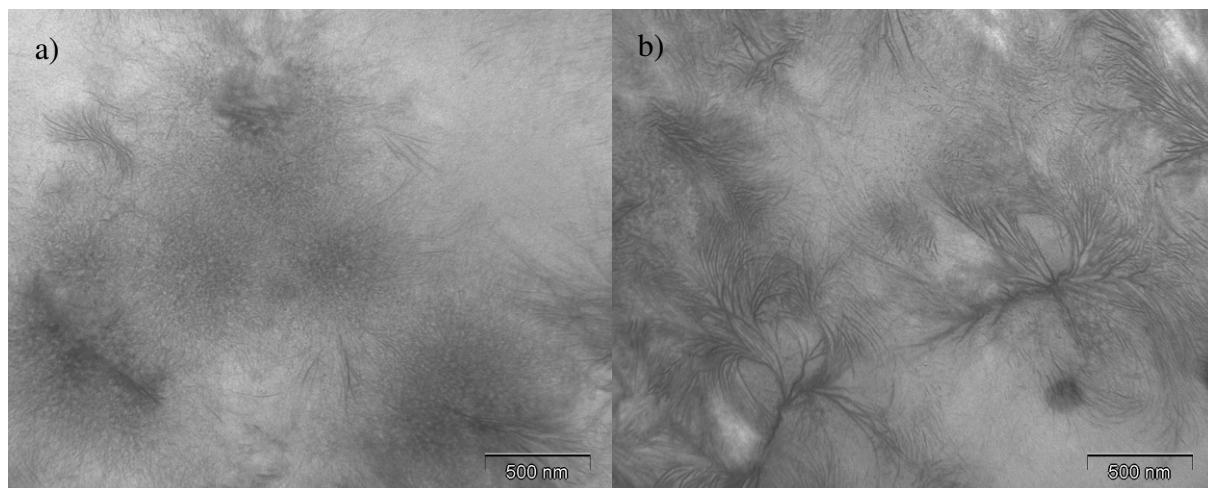


Figure III-37 – Micrographies MET à grossissement moyen (surface analysée : $\sim 7 \mu\text{m}^2$) des zones riches en segments rigides (marquées en noir) a) d'une plaque mature PP003 (moule à 130°C) et b) d'une plaque mature PP004 (moule à 160°C).

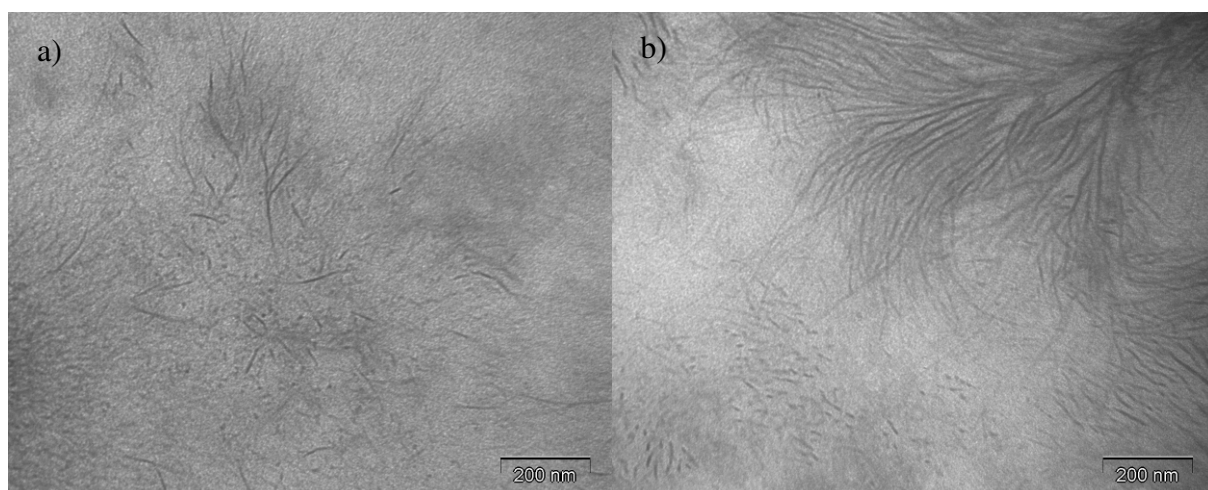


Figure III-38 – Micrographies MET à fort grossissement (surface analysée : $\sim 1.5 \mu\text{m}^2$) des zones riches en segments rigides (marquées en noir) a) d'une plaque mature PP003 (moule à 130°C) et b) d'une plaque mature PP004 (moule à 160°C).

En mécanique statique à température ambiante (**Annexe 3**), le module de la plaque à 160°C est supérieur à celui de la plaque à 130°C (**Tableau III-9**), tout comme observé en DMA (**Figure III-34b**), ce qui corrobore la meilleure organisation des domaines rigides (T_{m-SR} plus haute en DSC) et peut-être une plus grande quantité de SR organisés, mais les enthalpies de fusion sont difficiles à comparer. L'augmentation de module s'accompagne logiquement d'une baisse de l'allongement à rupture (**Tableau III-10**).

Tableau III-9 – Comparaison des propriétés mécaniques à 22°C lors des 4 premiers cycles de traction de 0 à 200% de déformation d'échantillons issus de plaques de PP coulées dans des moules à 130 et 160°C : charge à 300 mm/min, décharge à 100 mm/min.

Température du moule	$\overline{E}_{100\%}$ (MPa) 1 ^{er} cycle	$\overline{E}_{100\%}$ (MPa) 4 ^{ème} cycle	Déformation non recouverte instantanément (%)	W'' (J) 1 ^{er} cycle	W'' (J) 4 ^{ème} cycle
130°C	7,26	4,17	19	1,15	0,26
160°C	7,75	4,29	18	1,25	0,26

Tableau III-10 – Comparaison des propriétés mécaniques finales à 22°C lors de la 5^{ème} charge à 300 mm/min jusqu'à rupture d'échantillons issus de plaques de PP coulées dans des moules à 130 et 160°C. 3 essais ont été effectués pour chaque matériau.

Température du moule	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)		Travail à rupture (J)	
		±	±	±	±
130°C	22,5	1,5	399	21	6,7
160°C	22,3	0,7	353	3	5,7

III.1.1.3.3 Comparaison d'un cœur de plot à 130°C avec une plaque à 160°C

Globalement, le gradient de morphologie est plus faible dans le plot à 160°C qu'à 130°C. En DSC, on trouve des similitudes sur l'augmentation des températures du pic de réorganisation et du pic de fusion des SR, en comparaison avec la plaque à 130°C.

L'organisation des SR ordonnés est tout de même différente, puisqu'il n'y a qu'un seul pic de fusion au cœur du plot à 130°C tout comme à 160°C. En comparant les diffractogrammes SAXS (**Figure III-39**), il est clair que la structure d'une plaque à 160°C n'est pas celle d'un cœur de plot à 130°C. Le pic principal correspond à une distance caractéristique de 80 Å pour le cœur à 130°C et de 120 Å pour la plaque à 160°C. La différence principale concerne donc a priori la population de nodules.

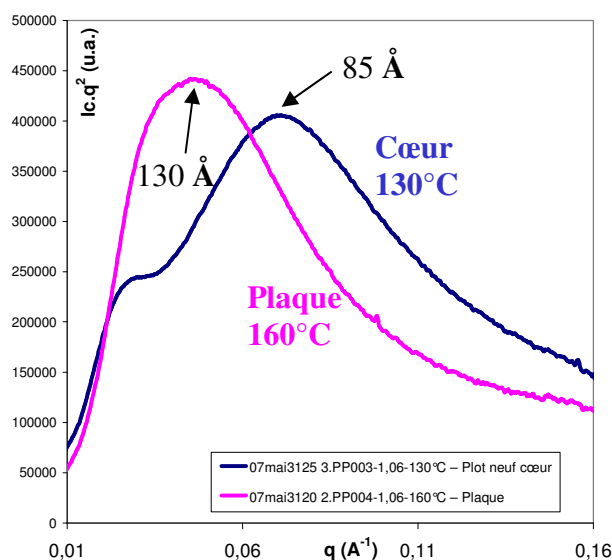


Figure III-39 – Diffractogrammes SAXS corrigés par le facteur de Lorentz du cœur d'un plot coulé dans un moule à 130°C et d'une plaque coulée dans un moule à 160°C.

La plaque a été coulée dans un moule à 160°C dans l'objectif que la matière atteigne cette température. Elle correspond au maximum de température, atteinte au cœur d'un jonc coulé dans un moule à 130°C, en raison de l'exothermie de la réaction.

Même si les deux matériaux ont été portés jusqu'à la même température de 160°C, l'inertie thermique est différente et fait penser que le cœur du plot est resté plus longtemps à cette température que la plaque, et a pu permettre, en jouant sur les temps de 'cristallisation', d'obtenir des morphologies différentes.

Afin de voir si la différence de structure est liée au temps passé à 160°C, un suivi de recuit à 160°C d'une plaque initialement coulée dans un moule à 130°C a été effectué *in-situ* en SAXS. Des changements de morphologie ont lieu durant la chauffe de 25°C à 160°C (**Partie III.1.1.1.2**). Par contre, le recuit en lui-même, d'une heure à 160°C, n'a pas d'effet sur la morphologie.

Il a été vu que la plaque coulée dans un moule à 130°C est bien un modèle du bord d'un jonc coulé dans un moule à 130°C, mais que l'exothermie importante à 160°C au cœur du jonc est à l'origine d'un gradient de morphologie. Une plaque coulée à 160°C ne constitue pas un bon modèle du cœur d'un jonc coulé dans un moule à 130°C. L'hypothèse avancée est que le temps où le matériau est resté à cette température **au moment de la synthèse**, si même elle a été atteinte, est très différent et serait à l'origine de ces différentes morphologies.

III.1.1.4 Répétabilité des formulations PP

Plusieurs coulées de la formulation PP à 35% de SR ont été effectuées en raison de la capacité de production limitée par le nombre de moules disponibles. Elles ont toutes un indice global NCO/OH de 1,06. Les coulées PP003, PP008 & PP015 ont été mises en œuvre de la même manière. Par contre, les coulées PP010 & PP014 ont la même formulation mais sont mises en œuvre d'une manière légèrement différente (**Annexe 1**).

Cependant, des différences de structure et de morphologie apparaissent, même pour des coulées supposées identiques. Il existe une incertitude sur de nombreux paramètres de la mise en œuvre : températures réelles des réactifs, temps de réactions dans chacune des cuves ou réacteurs, vieillissements du prépolymère et de l'allongeur de chaînes, conditions de mélanges, pureté des réactifs...

A noter que les dosages des prépolymères ont toujours été effectués juste avant les coulées.

Ainsi, les valeurs des températures des transitions peuvent varier de quelques degrés et les valeurs des modules de quelques pourcents. Ces changements ont parfois une influence, non négligeable, sur la température de stabilisation en fatigue. En effet, il arrive que celle-ci varie d'une dizaine de degrés Celsius. Par contre, pour chaque formulation, il n'existe pas de gradient de morphologie autre que le gradient radial présenté précédemment.

Afin de s'affranchir de ces incertitudes, dans chaque étude, la formulation étudiée sera décrite et caractérisée à nouveau avant de subir une sollicitation (recuit, essai mécanique statique ou dynamique...).

La morphologie des matériaux PP va maintenant être comparée avec les matériaux de la formulation Adilithe VIII[®]. Cette formulation industrielle a été développée pour des applications en fatigue thermomécanique et la connaissance de sa structure peut amener des informations sur les critères nécessaires à une formulation pour la fatigue thermomécanique.

III.1.2 La formulation Adilithe VIII®

Cette formulation industrielle est linéaire, contrairement aux formulations PP qui sont réticulées en phase souple. Le segment rigide a également une nature chimique différente. La mise en œuvre est différente puisque, pour Adilithe VIII®, l'exothermie a lieu dans le réacteur, alors que pour PP, elle a lieu essentiellement dans les moules.

Cette formulation est composée d'un SS linéaire PCL de masse 2000 g/mol et d'un SR de longueur quasi-uniforme PPDI-BDO-PPDI.

III.1.2.1 Caractérisation d'une plaque

Le thermogramme d'un échantillon de plaque de la formulation Adilithe VIII® est comparé à la formulation PP008 sur la **Figure III-40**.

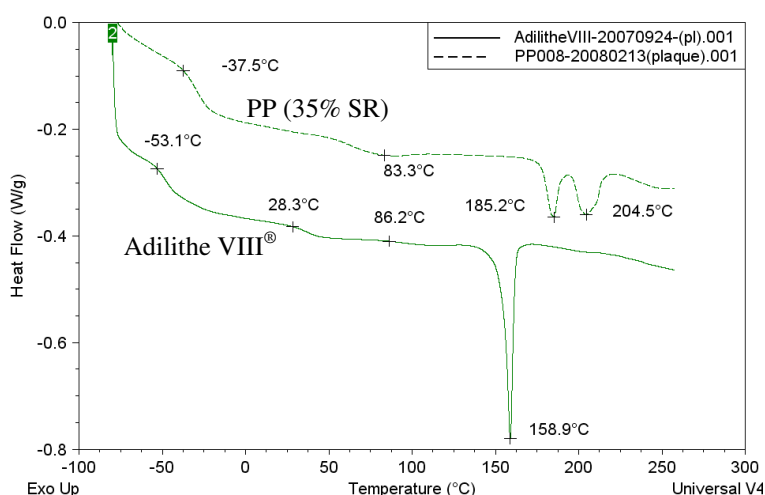


Figure III-40 – Thermogrammes DSC d'un échantillon de plaque d'Adilithe VIII® comparé à PP008 (10°C/min, 1^{er} passage)

Nous n'avons pas trouvé de bibliographie sur le segment souple PCL2-PPDI, mais *B. Nabeth* [NAB-96] a déterminé la T_g de PCL2-MDI 1/1 à -52°C et celle de PCL2-TMXDI 1/1 à -54°C. Nous trouvons pour la phase souple linéaire de l'Adilithe VIII® : T_{gSS} = -53°C, ce qui semble tout à fait cohérent.

La transition vitreuse de la phase souple de la plaque de formulation Adilithe VIII® est comparée sur la **Figure III-41** au matériau souple pur modèle de l'Adilithe VIII® : PCL2-PPDI. La phase souple est très pure puisque les T_{gSS} sont pratiquement confondues. Cependant, contrairement au matériau modèle, cette phase souple ne présente pas de cristallinité dans le cas de l'élastomère complet.

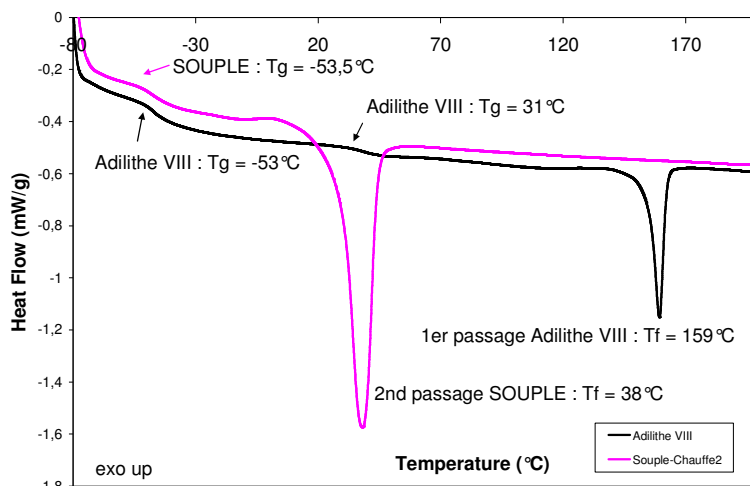


Figure III-41 – Thermogrammes DSC d'un échantillon de plaque d'Adilithe VIII[®] comparé au matériau souple type Adilithe VIII[®] : PCL2-PPDI (10°C/min, 1^{er} passage)

Le pic de fusion des domaines rigides PPDI-BDO est plus intense et bien mieux défini pour l'Adilithe VIII[®] que pour la formulation PP (Figure III-40). Il se situe à une température un peu faible par rapport aux segments formés à partir de BDO, qui se situent vers 180°C pour PPDI-BDO et MDI-BDO [BAR-87] [SIN-96] [PET-98].

Le degré d'organisation de la phase rigide a également été étudié par WAXD (Figure III-42). Le diffractogramme est très différent de celui de PP003 dans la gamme entre 15 et 30°. Il présente un pic très bien défini à 19° ainsi que deux autres pics moins nets à 21 et 25°.

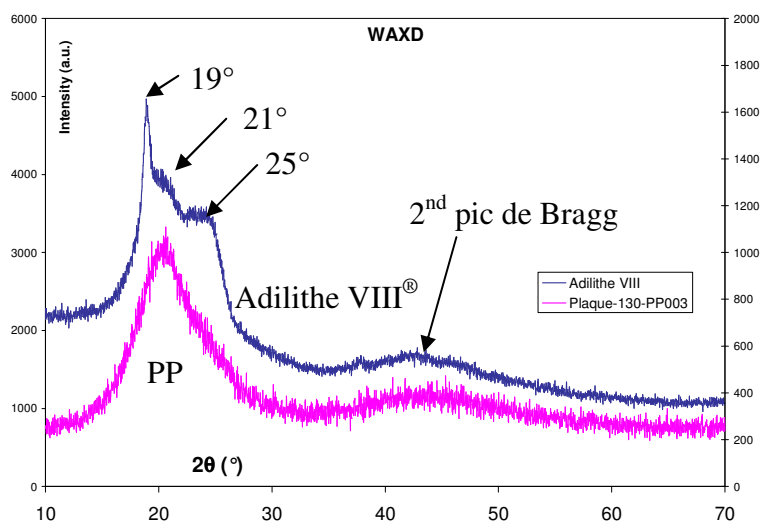


Figure III-42 – Diffractogramme d'un échantillon de plaque d'Adilithe VIII[®] comparé à PP003.

Les morphologies sont à présent comparées par SAXS (Figure III-43). Pour l'Adilithe VIII[®], le pic de corrélation est obtenu pour $d_2^B = 85 \text{ \AA}$. Il ne présente pas d'épaule pour des distances plus grandes (q plus faibles).

Nous n'avons pas pu exploiter les observations MET de ce matériau, qui auraient pu permettre de déterminer quel est le type de structure ayant une distance caractéristique de 85 Å (lamelles ou nodules). D'une part, cette taille caractéristique est faible. D'autre part, le contraste entre les SS et les SR quant au marquage par le RuO₄ est plus faible que pour la formulation PP car le SR PPDI-BDO ne contient qu'un seul cycle, contre 3 pour MDI-HQEE et le taux de SR est plus faible (17 % contre 35%).

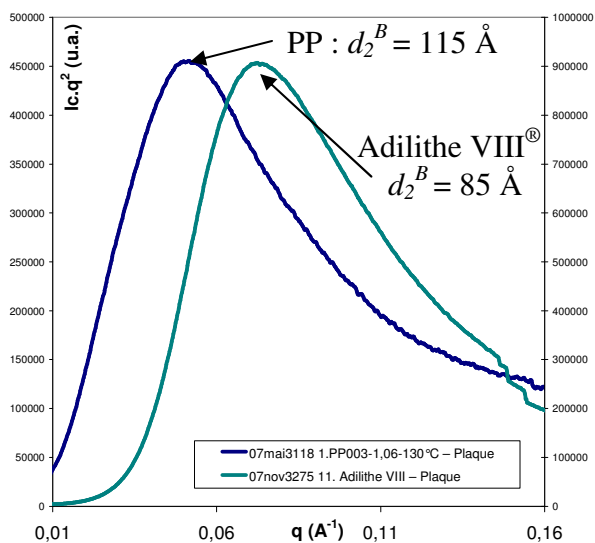


Figure III-43 – Diffractogrammes SAXS corrigés par le facteur de Lorentz d'un échantillon de plaque d'Adilithe VIII[®] comparé à PP003.

Du point de vue du comportement thermomécanique (Figure III-44), le pic de l'amortissement $\text{tg } \delta$ est à plus basse température (comme en DSC), moins intense alors qu'il y a plus de SS que pour la formulation PP et plus fin. La perte de module de conservation est plus faible. Ce module est supérieur à celui de PP dans tout le domaine caoutchoutique, jusqu'à l'écoulement de l'éprouvette d'Adilithe VIII[®], débutant vers 140°C. L'isocyanate PPDI est connu pour améliorer fortement le module au plateau caoutchoutique des polyuréthanes [KAZ-89a], même si le taux de SR est plus faible (17% comparés à 35%). De plus, l'amortissement est inférieur sur la même gamme de température [SIN-96]. La perte de module associée à la fusion des domaines rigides est en revanche plus importante pour l'Adilithe VIII[®] que pour la formulation PP car cette dernière est réticulée en phase souple. A 170°C l'éprouvette d'Adilithe VIII[®] s'est écoulée entre les mors, preuve supplémentaire que cette formulation n'est pas réticulée.

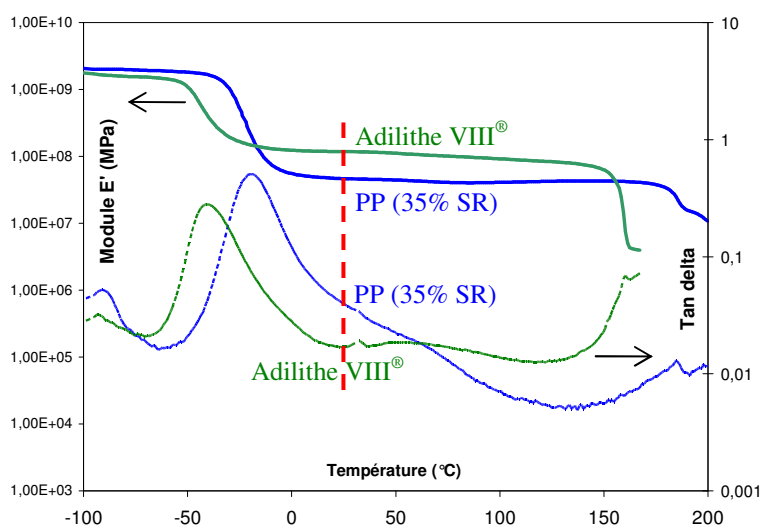


Figure III-44 – Courbes DMA obtenues avec un échantillon de plaque d'Adilithe VIII[®] comparé à PP008 (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1 Hz).

L'Adilithe VIII[®] donc est une formulation non réticulée montrant une bonne séparation de phase et un fort module au plateau caoutchoutique. La phase souple est très pure et les domaines rigides ont une organisation cristalline bien définie, peut-être du fait de leur longueur quasi-uniforme.

III.1.2.2 Comparaison entre une plaque et un plot

Lors de la mise en œuvre, le jonc subit une faible exothermie. D'ailleurs, en regardant les courbes DSC (Figure III-45) et DMA (Figure III-46) d'une plaque, d'un bord et d'un cœur de jonc, aucune différence notable n'est observée.

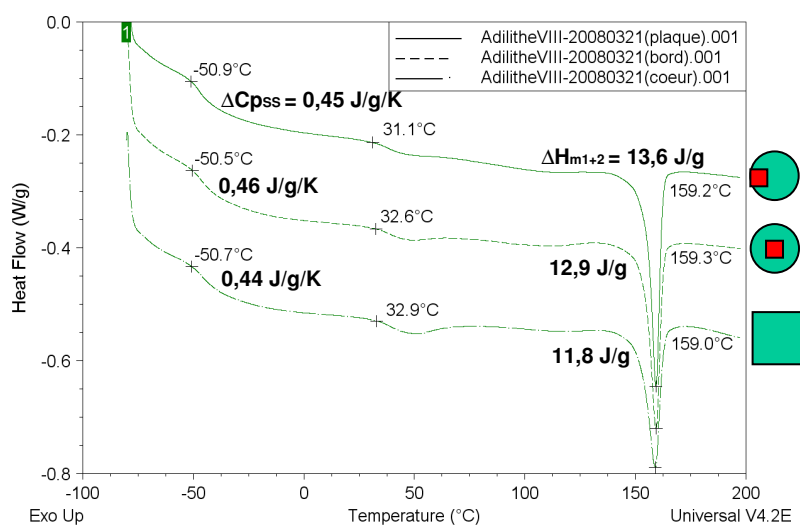


Figure III-45 – Thermogrammes DSC d'un échantillon de plaque, de bord et de cœur de plot de la formulation Adilithe VIII[®] (moules à 130°C) (10°C/min, 1^{er} passage).

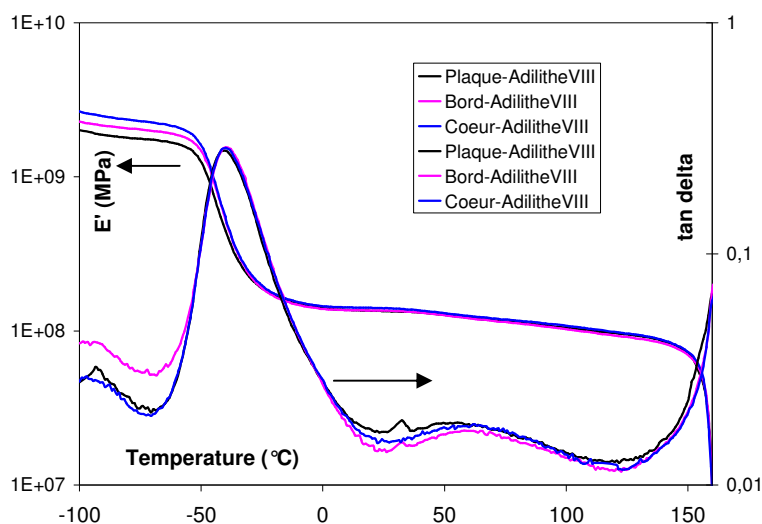


Figure III-46 – Courbes du module de conservation et de l'amortissement en DMA d'un échantillon de plaque, de bord et de cœur de plot de la formulation Adilithe VIII[®] (moules à 130°C) (3°C/min, 1 Hz, 0,1% de déformation, 1^{er} passage).

On peut en conclure que la plaque d'Adilith VIII[®] est représentative de l'ensemble du jonc et qu'il n'y a pas de gradient de morphologie appréciable par DSC dans les plots. Le SAXS confirme qu'il n'y a pas de gradient de morphologie dans le plot de la formulation Adilith VIII[®]. La microscopie n'a pas permis de conclure à la structuration sous forme de lamelles ou sous forme de nodules dans le matériau.

Pour la formulation PP, l'exothermie a lieu lorsque la matière est dans les moules. Pour Adilith VIII[®], l'exothermie commence dans le réacteur et la matière a une température constante de 85°C quand elle est coulée dans les moules. L'exothermie de PP a un effet sur les quantités de phases nodulaires et lamellaires. Les SR de la formulation Adilith VIII[®], moins nombreux et de longueur quasi-uniforme, ne s'organisent que selon une seule morphologie, que nous n'avons pu déterminer.

Les deux formulations PP et Adilith VIII[®] diffèrent à de nombreux points de vue : formulation, mise en œuvre, morphologie, propriétés. Elles sont à présent comparées du point de vue de leur comportement mécanique en traction et en compression.

III.2 Comportement mécanique statique des formulations étudiées

III.2.1 Bibliographie sur l'évolution de la structure et des propriétés des formulations PU segmenté lors d'une sollicitation statique

Des informations sur la *structuration initiale des PU* sont obtenues grâce à la corrélation des résultats obtenus par diverses techniques de caractérisation (DSC, DMA, SAXS, traction ou compression statique...).

Sous l'effet d'une sollicitation mécanique statique ou dynamique, la structure des matériaux change et ces mêmes outils de caractérisation permettent de relier l'évolution des propriétés *macroscopiques* à des changements dans le matériau à l'échelle micro, voire *nanoscopique*.

Les élastomères, polyuréthanes ou non, ont largement été caractérisés dans le domaine élastique. Différents modèles de comportement ont été établis pour caractériser le comportement mécanique statique de cette famille de matériaux polymères.

Ces matériaux subissent un phénomène d'adoucissement sous contrainte lors des premiers cycles de traction aux grandes déformations, appelé effet Müllins [MUL-69]. A l'état initial, le matériau se trouve dans un état métastable et la sollicitation le placera dans un état structural stable.

Enfin, la sollicitation mécanique cyclique induit des pertes de propriétés qui sont liées à des phénomènes de dégradation de la structure.

A noter que les normes qui réglementent la détermination de caractéristiques sont les suivantes : [AFN-81b] en traction, [AFN-81] en compression et [AFN-84] [DIN-83] pour une sollicitation cyclique. Les essais de traction et de compression sont détaillés dans l'Annexe 3.

III.2.1.1 Effet Müllins en traction

Le domaine élastique d'un élastomère n'est pas linéaire, contrairement aux métaux ou à des polymères non vitreux par exemple qui seront caractérisés par le module d'*Young* ; on parle alors d'élasticité non linéaire ou élasticité caoutchoutique. Un élastomère peut recouvrer complètement d'une déformation le portant à plusieurs fois sa longueur initiale.

L'effet Müllins [MUL-69] se caractérise par une évolution forte de la réponse mécanique d'un élastomère au cours des premiers cycles d'un chargement et va être détaillé dans le paragraphe suivant.

III.2.1.1.1 Mise en évidence à l'échelle macroscopique en traction uniaxiale

L'effet Müllins (ou « stress softening ») a été observé pour la première fois par Bouasse et Carrière [BOU-03] sur des essais de traction statique de caoutchouc vulcanisé (1903) ; ce n'est qu'en 1947 que Müllins [MUL-47] [MUL-57] a pu caractériser cet effet sur du caoutchouc vulcanisé chargé avec des particules de noir de carbone. Ce phénomène se produit sur les élastomères, chargés ou non, lors d'essais de traction uniaxiale : on effectue un

premier chargement jusqu'à un certain taux de déformation puis on décharge ; en effectuant un nouveau chargement on observe que pour atteindre une déformation donnée, la force nécessaire est plus faible que celle qu'il a fallu pour atteindre cette même déformation lors du premier chargement, comme observé sur la **Figure III-47**. Lorsque l'on sollicite du caoutchouc renforcé par du noir de carbone en traction cyclique avec la même déformation à chaque cycle, l'effet Müllins est très marqué entre le premier et le second cycle, il est de moins en moins marqué sur les cycles suivants et devient négligeable à partir du sixième au dixième cycle.

En réalisant ce type d'essais, il apparaît aussi un autre effet non négligeable : après le premier cycle, on s'attend à revenir à la même position initiale (une déformation nulle sous une contrainte nulle). Cependant il apparaît une déformation résiduelle (une déformation non nulle sous une contrainte nulle) qui sera d'autant plus importante que la déformation imposée au préalable sera grande. Celle-ci se recouvre progressivement avec le temps et disparaît après un temps suffisamment long.

Müllins [MUL-49] a montré que ce phénomène de « stress softening » n'était pas identique dans toutes les directions de l'espace. Ce phénomène est au moins deux fois moins marqué dans la direction perpendiculaire à l'essai de traction uniaxiale que dans la direction longitudinale. [DOR-04]

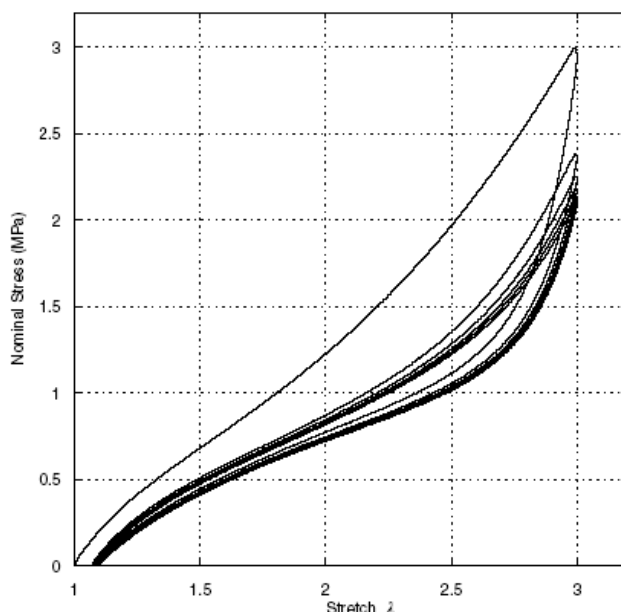


Figure III-47 – Caractérisation de l'effet Müllins sur du caoutchouc naturel renforcé par du noir de carbone. [DOR-04] λ : rapport d'allongement, $\lambda = 1 + \epsilon_n$ avec ϵ_n : déformation nominale

Il faut cependant souligner que l'effet Müllins dépend de l'histoire du matériau, c'est-à-dire de la déformation qu'il a subie (**Figure III-48**). En effet, si un matériau neuf subit un chargement correspondant à un rapport d'allongement λ_I (domaine I), il se déchargera suivant I'. Si on réalise un deuxième chargement jusqu'à un rapport d'allongement $\lambda_{II} > \lambda_I$, alors on observe que la courbe de traction suit le même domaine I' jusqu'à ce que $\lambda = \lambda_I$, puis reprend la courbe maîtresse (domaine II) ; on réalise ensuite un déchargement (domaine II'). En effectuant un troisième chargement jusqu'à un rapport d'allongement $\lambda_{III} > \lambda_{II}$, on observe alors que la courbe de traction suit le domaine II' jusqu'à ce que $\lambda = \lambda_{II}$, puis reprend la courbe maîtresse (domaine III) ; on réalise ensuite un déchargement (domaine III'). [MAR-02]

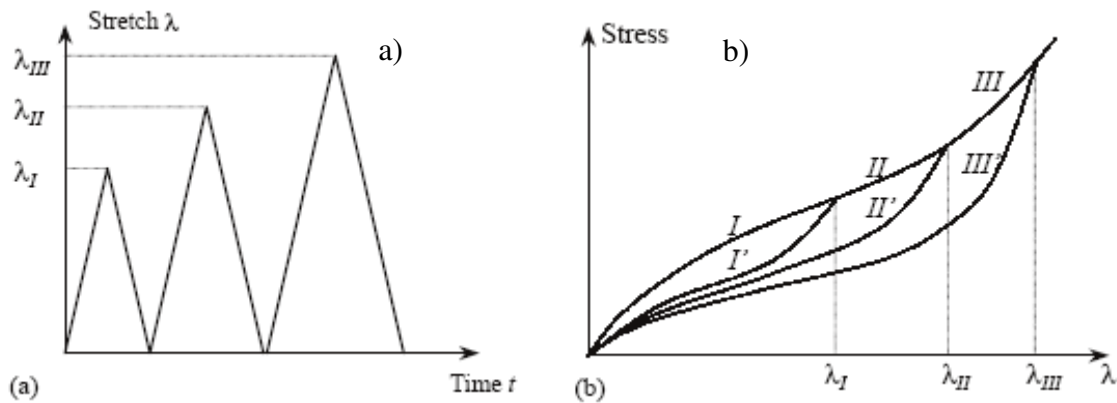


Figure III-48 – a) historique des déformations, b) courbe de traction cyclique [MAR-02]

Si le matériau n'est pas sollicité au delà du rapport d'allongement λ_{III} alors pour tous les essais de traction suivants, la courbe suivra le domaine II' puis III.

III.2.1.1.2 Interprétation physique

A l'heure actuelle, il existe plusieurs interprétations microscopiques de l'effet Müllins dans les élastomères. Dans tous les cas, il faut considérer que le matériau est constitué de deux phases : une phase souple et une phase rigide. La phase rigide peut être identifiée comme étant les fines particules introduites (noir de carbone, silice...) dans les élastomères chargés, ou les domaines rigides dans des matériaux polyuréthane montrant une microséparation de phases (sachant qu'il y a a priori plus de liaisons covalentes entre matrice et charges dans le cas des polyuréthanes).

- *Müllins et Tobin (1947)* ont avancé une première explication du phénomène de « stress softening » : lorsqu'on étire le matériau, la phase rigide est désagrégée et transformée en phase souple. Müllins a suggéré plus tard que ce phénomène était dû à un désenchevêtrement des chaînes accompagné d'une rupture des interactions entre les charges et la matrice de caoutchouc. Au final, plus on étire le matériau plus la proportion de phase souple augmente et plus le phénomène de « stress softening » est marqué. [MAR-02]
- *Johnson et Beatty (1993)*, en reprenant le modèle de Müllins et Tobin, ont soutenu que la phase rigide pouvait être vue comme des agrégats de chaînes tenues entre elles par des chaînes plus courtes, des enchevêtrements ou des forces intermoléculaires. Lorsque le matériau est étiré, les chaînes macromoléculaires sont extraites de la phase rigide vers la phase souple et sont donc transformées en phase souple. Les conséquences induites par ce modèle sont les suivantes : en premier lieu la déformation est moins importante dans la phase souple, deuxièmement la longueur moyenne des chaînes augmente lorsque le matériau est étiré, enfin la phase rigide est orientée dans le sens de l'étirement ce qui peut expliquer l'anisotropie de l'effet Müllins. [MOO-40]

- *Christenson et al.* [CHR-05] ont étudié un PEUU [poly(éther uréthane urée)] constitué de segments rigides MDI/ED [mixed ethylene diamine] dispersés dans une matrice élastomère de segments souples PTMO. Les segments rigides représentent environ 24% en masse. En imposant une contrainte de traction uniaxiale, les segments souples sont alors étirés. Une rupture des domaines rigides, ainsi que leur orientation dans le sens de la contrainte appliquée, sont observés en AFM (Figure III-49b). En imposant ensuite une contrainte de plus en plus importante, le processus d'élongation de la phase souple et de rupture et écoulement des domaines rigides se poursuit et implique une orientation des segments souples et rigides (Figure III-49c). Dans la dernière partie de la courbe de traction, on observe une amélioration des propriétés mécaniques qui correspond à une *crystallisation sous contrainte* de la phase souple qui a été étirée, accompagnée d'une orientation plus poussée de la phase souple et de la phase rigide. A 500% de déformation, le matériau est constitué de segments parallèles souples et rigides ainsi que de petits domaines rigides semi-cristallins séparés par des segments souples cristallisés (Figure III-49d). En relâchant la contrainte, la phase souple se rétracte tandis que la phase rigide perd son orientation et tend à reformer des domaines plus grands (rapprochement des petits domaines rigides), cependant certains segments rigides gardent leur orientation (Figure III-49e). De plus, du fait de la cristallisation sous contrainte aux fortes déformations, il apparaît une *déformation résiduelle* non recouvrable. Lors d'un rechargement jusqu'à 500% de déformation, les segments souples, en s'étirant, réorientent les segments rigides jusqu'à obtenir la même conformation que pendant le cycle de conditionnement (Figure III-49f). Ce processus est essentiellement réversible avec, dans le cas idéal, aucune déformation supplémentaire des chaînes (Figure III-49g).

Ce phénomène de cristallisation sous contrainte a aussi été mis en évidence par *Indukuri et al.* [IND-05] pour des thermoplastiques multiblocs.

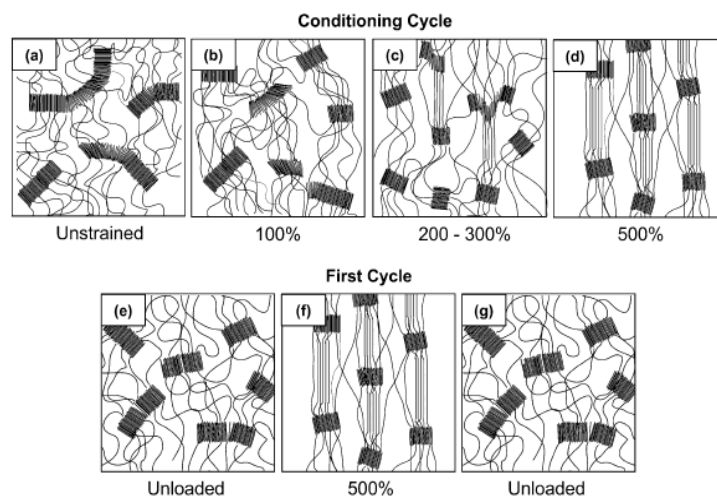


Figure III-49 – Représentation microscopique lors d'un essai de traction effectué sur un polyuréthane-urée [CHR-05]

- L'analyse à plus faible échelle de l'effet Müllins révèle une modification du réseau suivant un procédé continu de rupture de chaînes et de nœuds de réticulations qui conduit au phénomène de « stress softening ». En considérant que les charges présentes dans l'élastomère sont idéalement rigides, *De Tommasi et Puglisi* [DeT-06] proposent que ces charges soient connectées au réseau par deux types de chaînes de longueurs différentes : des chaînes élastiques qui permettent d'avoir une réponse à chaque déformation imposée et des chaînes cassantes responsables des modifications microscopiques du réseau. Dans ce modèle, on considère une distribution de longueurs de chaînes caractérisée par un seuil

d'activation correspondant à la déformation ε_a (**Figure III-50a** et **Figure III-51**). Dans le cas d'une longueur de chaîne donnée, jusqu'à leur seuil d'activation, la déformation imposée n'engendre pas de contrainte sur ces chaînes ; c'est-à-dire que la longueur entre deux charges est plus petite que la longueur de la chaîne qui les relie. En augmentant la déformation au delà de ce seuil, ces chaînes subiront une contrainte tant que leur déformation à rupture ε_b ne sera pas atteinte puis casseront (**Figure III-50b** et **Figure III-51**). Ce phénomène de rupture des chaînes les plus courtes peut expliquer la chute de module au second cycle de traction et également l'existence d'une déformation résiduelle permanente après le cycle de conditionnement.

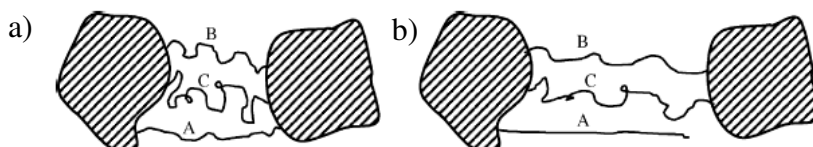


Figure III-50 – Différentes longueurs de chaînes entre charges [MAR-02]

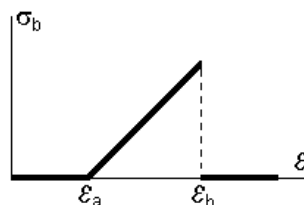


Figure III-51 – Courbe contrainte-déformation d'une chaîne cassante [DeT-06]

Ces matériaux ont donc un comportement stable et répétable au-delà des premiers cycles de conditionnement, ce qui permet de les utiliser dans les cas où une bonne recouvrance après sollicitation est nécessaire.

Yang et al. [HU-05], [YAN-06] ont synthétisé des PU à mémoire de forme (Shape Memory PolyUrethanes : SMPUs) à base de PCL 4000/MDI/BDO dans le DMF, réticulés en phase rigide par ajout de glycérol. Grâce à ces points de réticulation chimique dans les SR, les SMPUs réticulés ont un module plus élevé que les linéaires, surtout au dessus de la température de fusion des SS (aux alentours de 50°C).

Comme sur la **Figure III-47**, après avoir subi les cycles de conditionnement (4 ou 5) durant lesquels une réorganisation au sein du matériau a lieu, les cycles de chargement suivants sont superposables. Ces matériaux réticulés ont, après avoir subi les cycles de conditionnement, de bonnes propriétés de recouvrance de la déformation subie, même après de fortes déformations.

L'étude par SAXS permet de suivre la morphologie d'un matériau biphasé au cours d'un essai de traction. *Laity et al.* [LAI-06] ont utilisé le modèle globulaire de *Zernike-Prins* pour modéliser les images SAXS (exemple sur la **Figure III-52**) obtenus sur des polyuréthanes PTMO/MDI/BDO. Les matériaux ont été sollicités jusqu'à 150% de déformation, sur les deux premiers cycles (**Figure III-53**).

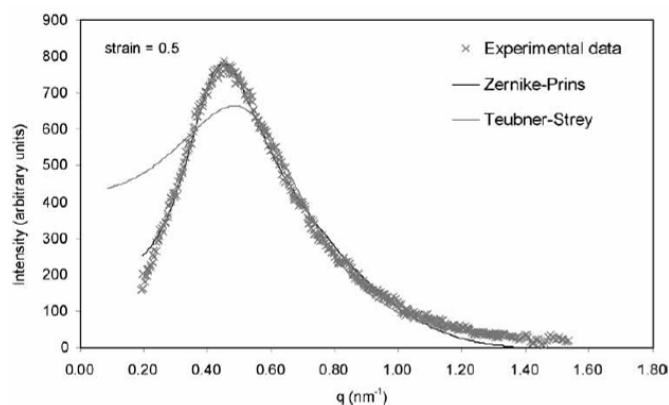


Figure III-52 – Profil de SAXS dans le sens de la traction à 50% de déformation et modélisation par le modèle de *Zernike-Prins* [LAI-04]

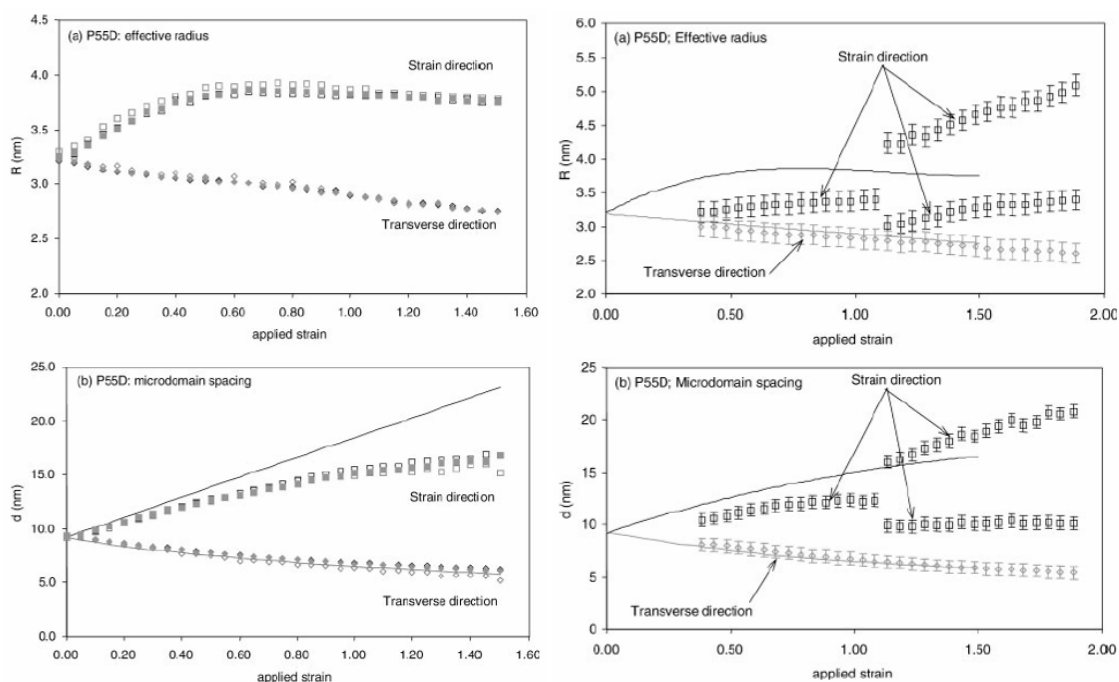


Figure III-53 – Réponses morphologiques durant un *premier cycle* (à gauche) de traction uniaxiale et un *second cycle* (à droite), a) taille des domaines R et b) espace entre microdomaines d , parallèlement et perpendiculairement au sens de traction [LAI-06]

Les résultats indiquent des déplacements de microdomaines (la distance d entre microdomaines augmente dans le sens de traction et diminue perpendiculairement), réorientations et fragmentations (deux populations de nodules rigides de rayons R distincts sont observées à partir de 110% de déformation au second cycle) dus à la déformation, mais ces changements paraissent très faibles devant la baisse de module observée entre les deux premiers cycles de traction.

D'autre part, des variations plus prononcées ont été observées sur le facteur de forme des domaines rigides et sont attribuées à des changements de densité et au mélange des segments sous l'effet de la déformation. Ces mouvements pourraient entraîner des mécanismes de dissipation de contraintes pour des enchevêtrements de chaînes macromoléculaires.

Finnigan *et al.* [FIN-05b] ont également utilisé le modèle globulaire de Zernike-Prins pour modéliser les images SAXS obtenues sur des polyuréthanes PTMO/MDI/BDO avec 35% de SR. Des secteurs de 10° ont été modélisés dans le sens de la traction et perpendiculairement (Figure III-54) sur un premier cycle pour des déformations atteignant 1200%.

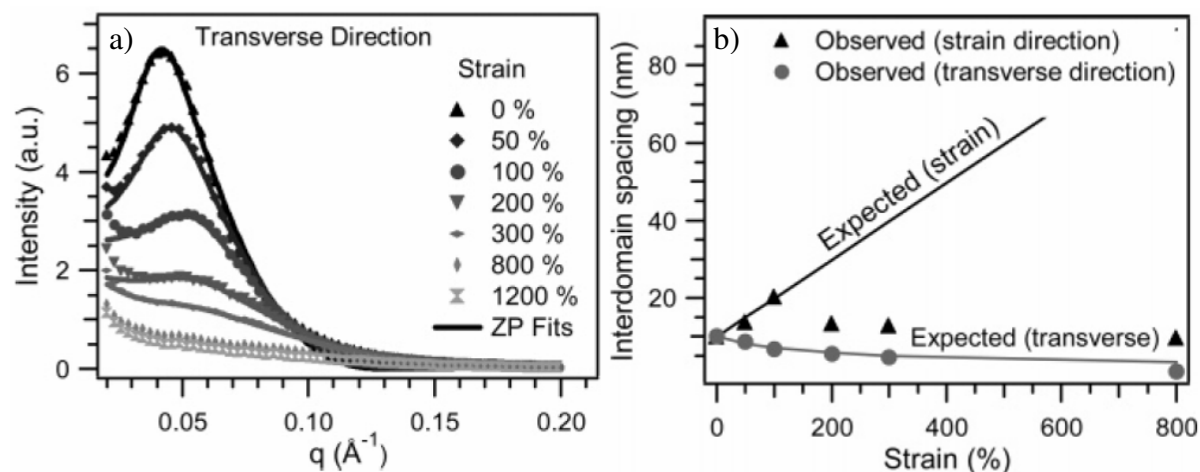


Figure III-54 – a) Spectres SAXS d'un TPU PTMO/MDI/BDO avec 35% de SR obtenus à différentes déformations (entre 0 et 1200%) avec des regroupements radiaux de 10° dans le sens transversal à la traction et b) évolution de la distance interdomaine d moyenne. Les lignes représentent les valeurs attendues par le modèle de déformation affine [FIN-05b]

Au-delà de 100% de déformation, d diminue dans le sens de la traction, indiquant que les domaines rigides se fragmentent en structures plus petites. Une diminution de la distance entre nodules est observée perpendiculairement à la traction, comme attendu. Le rayon R des nodules rigides obtenu par le modèle de Zernike-Prins reste constant autour de $3,3 \pm 0,4$ nm dans toutes les directions, laissant penser que ces domaines sont sphériques, peu anisotropes.

Yeh *et al.* [YEH-03] ont effectué un suivi de traction de 0 à 700% de déformation en effectuant des analyses SAXS et WAXD *in-situ*, pour un PUU PTMO/MDI/EDA contenant 12% de SR. Le PTMO a une masse de 1800 g/mol.

La figure de SAXS est initialement isotrope, signe que le matériau l'est aussi. Elle tend ensuite vers une figure à 4 lobes jusqu'à 250%, puis en 2 arcs jusqu'à 500 et 2 lobes jusqu'à rupture. En WAXD, l'apparition d'un second pic à partir de 350% de déformation symbolise la présence d'une cristallisation sous contrainte de la phase souple.

Finnigan *et al.* [FIN-05b] n'ont pas obtenu de cristallisation sous contrainte, le PTMO utilisé a une masse de 1000 g/mol et a été utilisé suffisamment au dessus de sa température fusion pour éviter de cristalliser sous contrainte.

Dans un second temps, les échantillons sont analysés après relaxation de ces mêmes allongements (0 à 700%). Alors que l'échantillon à 50% est identique à un échantillon non sollicité, les suivants sont anisotropes, montrant que des modifications structurales permanentes ont eu lieu. On observe qu'à partir de 500% de déformation, la figure SAXS montre 6 lobes et que ceux-ci sont également moins intenses, signe de rupture de domaines rigides.

Les auteurs ont proposé l'évolution de la structure au cours de l'essai de traction au vu des figures SAXS et WAXD, notamment l'orientation des lamelles rigides perpendiculairement à la traction, en raison de l'étirement de la phase souple, entre les lamelles rigides, dans le sens de la traction.

Des suivis de traction uniaxiale *in-situ* par SAXS sont difficiles à effectuer sur les matériaux de la famille des PP. En effet, la morphologie contient une double population (nodules et lamelles), ce qui rend l'exploitation des diffractogrammes de SAXS très complexe.

III.2.1.2 Effet Müllins en compression

Lors d'un essai de compression cyclique sur des disques polyuréthanes PBD/TDI/BDO non chargé (diamètre = 12 mm ; hauteur = 3 mm) entre deux plaques en téflon, pour éviter le frottement et donc l'effet tonneau (Figure III-55a et b), Qi et Boyce ont pu observer plusieurs phénomènes, comparables à ceux précédemment observés en traction [QI-05] :

- L'effet Müllins.
- Une stabilisation des propriétés mécaniques après quelques cycles.
- Toutes les courbes de *déchargement* sont superposées quel que soit le nombre de cycles.
- Les propriétés mécaniques dépendent de l'histoire du matériau, les déformations subies contrôlent les réponses lors des essais suivants. Plus la déformation subie est importante, plus les propriétés mécaniques seront affectées.
- Il existe une déformation résiduelle qui apparaît après le premier cycle.

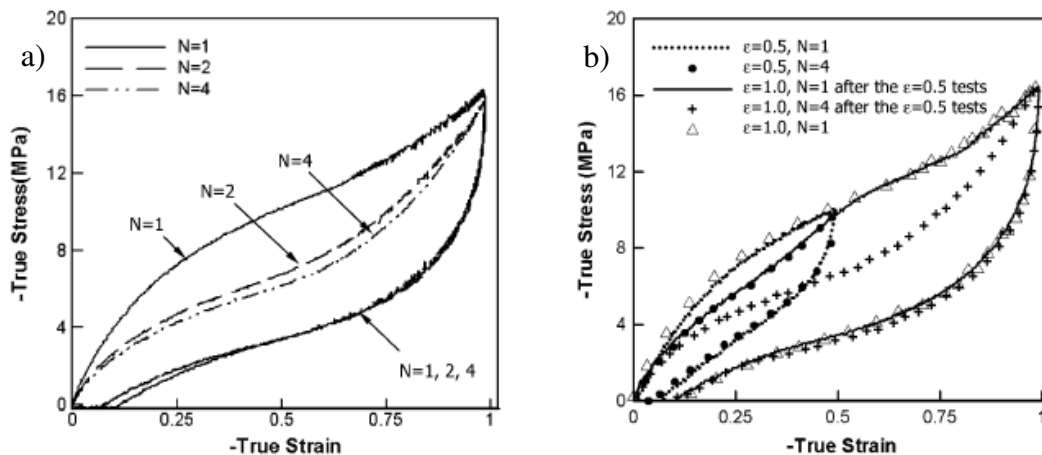


Figure III-55 – a) Test de compression cyclique et b) test de compression cyclique à différentes déformations fixées sur un TPU [QI-05] N.B. : Les valeurs repérées sont toutes négatives

A noter : True strain – déformation vraie : $\epsilon_v = \ln(L/L_0)$
 avec L et L_0 longueurs réelle et initiale, N est l'incrément du nombre de cycles.
 Une compression de $\epsilon_n = 33\%$ donne $\epsilon_v = -0,5$ et de $\epsilon_n = 67\%$ donne $\epsilon_v = -1$.

Dans le cas de formulations polyuréthane segmenté ayant des applications en fatigue, il est important de quantifier, en traction puis en compression, l'importance de l'effet Müllins.

III.2.2 Comportement mécanique statique de la formulation PP

Les expériences de traction uniaxiale ont été effectuées selon la norme ISO/R 527 [AFN-81b] sur des éprouvettes de longueur nominale 20 mm et de section environ $2 \times 4 \text{ mm}^2$ (Annexe 3). Le test consiste à faire subir à l'éprouvette 4 cycles de chargement entre 0 et 200% de déformation à 300 mm/min et déchargement à 100 mm/min, soit un rapport 1/3 entre les vitesses. Le 5^{ème} chargement, effectué également à 300 mm/min, est réalisé jusqu'à la rupture du matériau.

III.2.2.1 Comportement en traction uniaxiale sur plaque

III.2.2.1.1 Comportement viscoélastique

Le 1^{er} cycle de traction d'une éprouvette de plaque de la formulation PP008 mûrie plus de 3 mois est représenté Figure III-56. Celui-ci révèle le *comportement viscoélastique* du matériau et un retour avec dissipation d'énergie. Contrairement aux matériaux vitreux, le domaine élastique des élastomères n'est pas linéaire. Les polyuréthanes réticulés en phase souple ont une forte *recouvrance* instantanée après traction, ici de 180%. La déformation résiduelle instantanée est donc de 20% environ dans ces conditions.

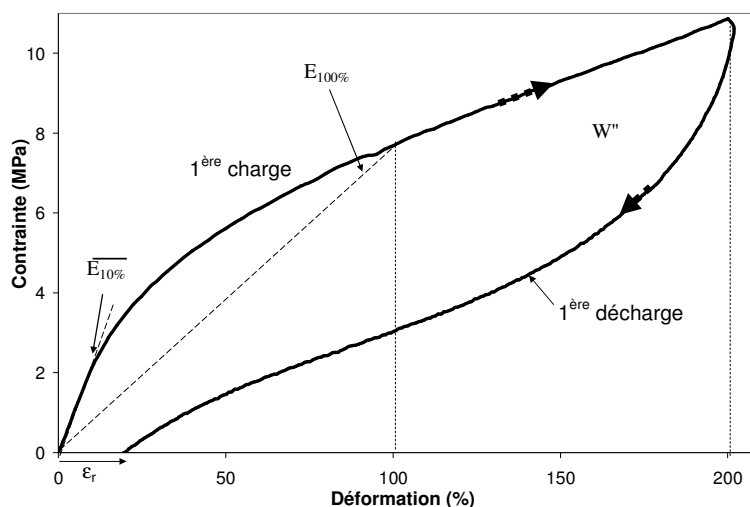


Figure III-56 – Courbe contrainte nominale-déformation nominale d'un échantillon de plaque mature de PP008 (35% SR), à 22°C, 1^{er} cycle de chargement de 0 à 200 % de déformation à 300 mm/min et déchargement jusqu'à 0 N à 100 mm/min.

Le module du matériau est déterminé de façon arbitraire par le module sécant à 100% de déformation $E_{100\%}$ et par le module moyen $\overline{E}_{10\%}$ sur les premiers 10% de déformation. L'énergie dissipée par cycle W'' est définie comme l'aire de l'hystérèse de traction.

Il faut attendre quelques semaines pour atteindre la *déformation permanente* du matériau PP après un essai de traction à 200% de déformation et à une vitesse de 300 mm/min. Pendant ce temps d'attente, la déformation résiduelle diminue de 15-20% à 5% (Figure III-57). Cette baisse de la déformation de 10-15% correspond à la composante pseudo-élastique ou anélastique de la recouvrance.

La déformation permanente est liée au taux de déformation maximal subi par le matériau et également à la température. Elle augmente de manière monotone de 0 à 7% entre 0 et 330% de déformation. Si le matériau entrait dans le domaine plastique, au-delà de la limite élastique, une augmentation de la déformation maximale de $\Delta\epsilon$ s'accompagnerait d'une augmentation de la déformation permanente du même $\Delta\epsilon$. L'éprouvette, même après rupture, n'est donc pas rentrée dans le domaine plastique. Le domaine élastique est défini par une recouvrance totale de la déformation, ce qui n'est plus rigoureusement le cas dès lors qu'une déformation de 20% est appliquée. Il est difficile de définir une *limite élastique* pour ce type de matériau.

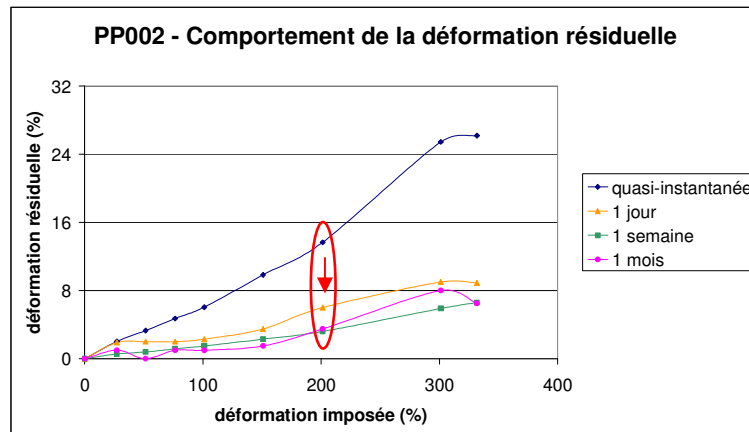


Figure III-57 – Evolution, avec le temps de repos et avec la déformation maximale subie, de la déformation résiduelle d'échantillons de plaque de PP003 (130°C-1,06), à 22°C, ayant subi un 1^{er} cycle de chargement à 300 mm/min et déchargement jusqu'à 0 % à 100 mm/min.

III.2.2.1.2 Mise en évidence de l'Effet Müllins. Adoucissement sous contrainte.

Lorsqu'un second cycle de traction est effectué, une importante baisse de module sécant $E_{100\%}$ est observée. Comme représenté sur la **Figure III-59**, $E_{100\%}$ a été calculé en prenant en compte la déformation instantanée non recouverte après chargement à 200% de déformation.

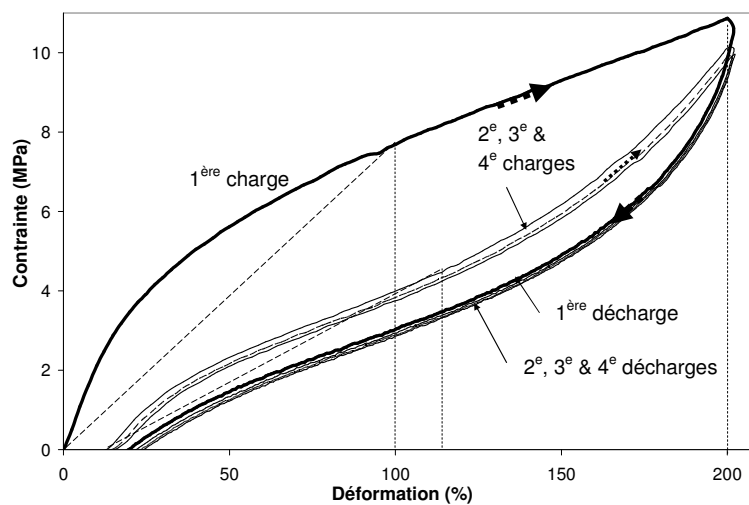


Figure III-58 – Courbe contrainte nominale-déformation nominale d'un échantillon de plaque mûre de PP008 (35% SR), à 22°C, 4 premiers cycles de chargement enchaînés instantanément de 0 à 200 % à 300 mm/min et déchargement jusqu'à 0 % à 100 mm/min.

L'effet Müllins est clairement mis en évidence pour ce matériau [MUL-69]. L'adoucissement sous contrainte après un 1^{er} cycle de traction peut être dû à la rupture des segments souples les plus courts ou à la rupture des interactions physiques au sein des domaines rigides [MAR-02] [CHR-05]. La rupture des chaînes souples les plus courtes permettrait d'expliquer l'apparition de la déformation permanente de 5%. D'après Christenson [CHR-05], les chargements consécutifs vont induire un étirement des chaînes de la matrice formée de segments souples, menant à un réalignement des domaines rigides et une restauration de la morphologie créée lors du cycle initial de chargement.

Le module $E_{100\%}$, ainsi que l'énergie dissipée W'' , diminuent et se stabilisent après 4 cycles de traction, comme il est montré sur la Figure III-59 et dans le Tableau III-11. La grande majorité de ces modifications ont lieu lors du tout premier cycle, appelé « cycle de conditionnement ». Il faut ensuite 3 autres cycles pour que le matériau soit considéré comme stable.

Le 5^{ème} chargement en traction s'effectue jusqu'à rupture, afin de déterminer les propriétés finales du matériau. La contrainte à rupture est de l'ordre de 20 MPa et la déformation à rupture de 370%. Les polyuréthanes réticulés en phase souple ont une déformation à rupture faible en raison de la restriction que représentent les nœuds de réticulation pour l'allongement des chaînes polymères.

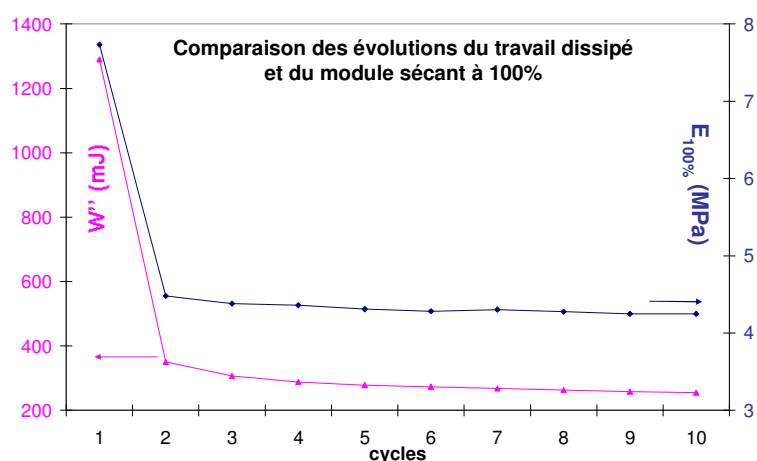


Figure III-59 – Évolution du travail dissipé W'' (mJ) et du module sécant à 100 % de déformation avec le nombre de cycles de chargement de 0 à 200 % de déformation à 300 mm/min et déchargement jusqu'à 0 % à 100 mm/min, pour un essai sur 10 cycles de traction consécutifs d'une plaque de PP008 (35% SR).

Tableau III-11 – Propriétés mécaniques à 22°C lors des 4 premiers cycles de traction enchaînés instantanément de 0 à 200% de déformation d'un échantillon de plaque de PP008 (35% SR) : charge à 300 mm/min, décharge à 100 mm/min. * 5^{ème} charge jusqu'à rupture.

Cycle #	$E_{100\%}$ (MPa)	Déformation résiduelle instantanée (%)	W'' (J)
1	7,7	20	1,29
2	4,4	22	0,35
3	4,3	23	0,31
4	4,2	24	0,28
5*	4,2	/	/

Du fait de cet effet Müllins, il faut prendre des précautions avant le test pour que l'éprouvette n'ait pas subi de sollicitation préalable. C'est également pour cette raison que le module peut être mesuré au 5^{ème} cycle, afin de se soustraire aux effets d'une éventuelle sollicitation (ayant eu lieu en dessous de 200% de déformation).

Une étude de SAXS *in-situ* lors d'un essai de traction cyclique a été effectuée afin de déterminer l'origine de la perte de module lors du « cycle de conditionnement ». Cependant, du fait de la présence de deux populations différentes (nodules et de lamelles), l'exploitation s'avère très difficile et ne permet pas, en traction, de les différencier. L'observation de diffractogrammes SAXS après recouvrance montre cependant une légère anisotropie dans le matériau.

- influence des cycles de conditionnement sur la structure et les propriétés

L'influence du cycle de « conditionnement » sur la structure du matériau est étudiée par DMA. Sur la **Figure III-60**, le module de conservation E' et l'amortissement $\tan \delta$ d'un échantillon de plaque après 4 cycles de conditionnement sont comparés aux propriétés initiales du matériau. La perte de module (à partir de 0°C) est due soit à la décohésion dans les lamelles, soit à la rupture de chaînes souples courtes accrochées aux lamelles.

Le module à 140°C, qui ne rend plus compte des nodules amorphes, a également diminué après les cycles de conditionnement. Les observations MET de la structure après traction à 200% n'ont pas été effectuées mais permettraient peut être d'observer d'éventuelles lamelles cassées.

Supposer que la perte de module est liée à la rupture de chaînes courtes accrochées aux nodules et aux lamelles permet d'expliquer la composante résiduelle de déformation.

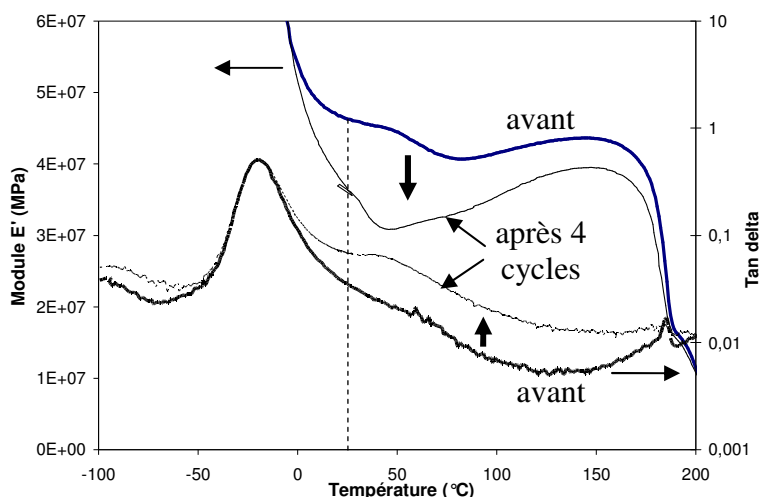


Figure III-60 – Comparaison des courbes DMA obtenues avec un échantillon de plaque mature de PP008 (35% SR) non sollicité et un échantillon de plaque mature de PP008 (35% SR) ayant subi 4 cycles de traction à 200% de déformation (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz).

- comparaison avec le comportement du matériau souple :

Le comportement en traction cyclique du matériau souple (modèle de la matrice souple de la formulation PP) est représenté sur la **Figure III-61**. Il n'y a aucune dissipation d'énergie en traction jusqu'à 200% à 300 mm/min. Il n'y a pas non plus de déformation résiduelle permanente. Cela confirme que la perte de module de l'effet Müllins est associée à la rupture de chaînes souples courtes accrochées aux nodules et/ou lamelles. La rupture se fait dans la même gamme de déformation que le matériau à 35% de SR, preuve que l'extensibilité est bien amenée par la matrice souple.

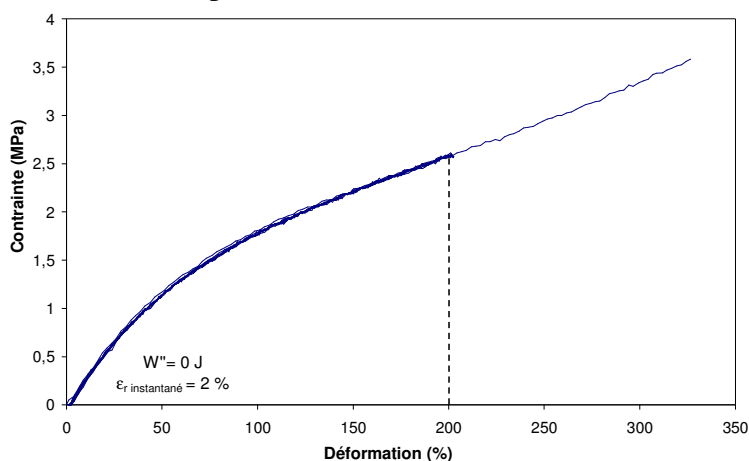


Figure III-61 – Courbe contrainte nominale-déformation nominale d'un échantillon de plaque mature de la formulation PP008 (35% SR), à 22°C, 4 premiers cycles de chargement de 0 à 200 % à 300 mm/min et déchargement jusqu'à 0 % à 100 mm/min.

III.2.2.2 Comportement en compression uniaxiale sur plot

Le comportement en compression statique de la formulation PP est à présent étudié. Observe-t-on un effet Müllins en compression ? Peut-on définir une limite d'élasticité ?

Deux plots de hauteur 36 mm sont comprimés à 10 mm/min et à température ambiante. Le premier plot subit un cycle chargement-déchargement jusqu'à 9 kN. Le second plot subit des cycles jusqu'à une force allant de 1 à 9 kN par palier de 1kN. Le temps de repos entre 2 cycles est de 30s. Les profils de chargement pour un matériau avec 35% de SR (PP010) sont représentés sur la **Figure III-62**.

Pour un plot de la formulation à 35% de SR, la courbe contrainte - déformation correspondant au profil de chargement direct est représentée sur la **Figure III-63**. Les chargements du profil par échelons y sont superposés.

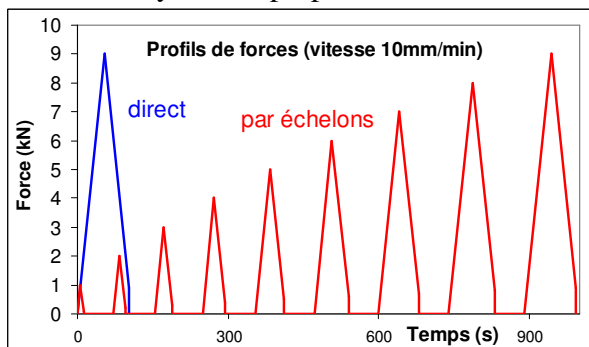


Figure III-62 – Profil de chargements à 10 mm/min : direct et par échelons avec des temps de repos de 30 secondes entre chaque chargement.

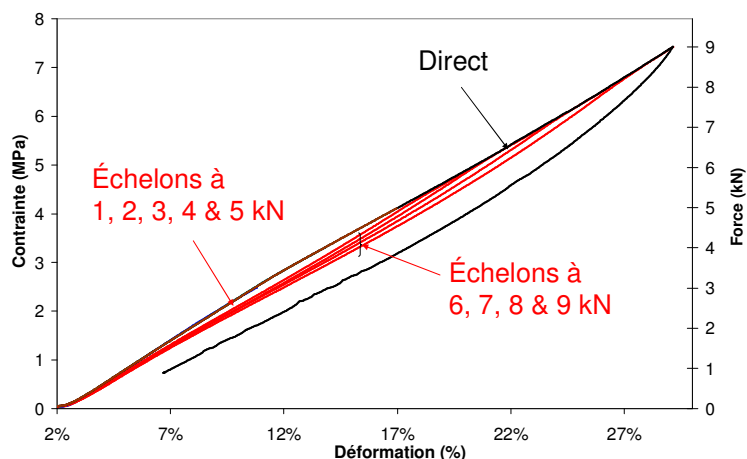


Figure III-63 – Courbes contrainte nominale-déformation nominale en compression uniaxiale de plots de la formulation PP014 (35% SR), à 22°C, selon le profil de chargement direct à 9kN pour le premier (**Figure III-62**), par échelons pour le second.

Les charges allant de 1 à 5 kN se superposent avec la courbe de 1ère charge sans déformation résiduelle. Ceci signifie que jusqu'à 4 kN, soit environ un enfoncement de 15%, il n'y a pas de dégradation de la structure. Ces taux de déformations en compression sont bien inférieurs aux taux de déformations atteints précédemment en traction uniaxiale.

La charge suivante, à 6 kN, révèle un module plus faible : le cycle à 5kN avait affecté la structure. De même, on observe une baisse de module après les cycles à 6, 7 & 8 kN. La perte de hauteur finale permanente est d'environ 0,5 % après chargement à 28%. Elle est associée à un effet Müllins.

- comparaison avec le matériau souple en compression statique :

La courbe de chargement à 4000 N d'un plot de la formulation PP014 (35% SR) est comparée au matériau souple modèle sur la **Figure III-64**. Comme en traction, le matériau souple ne met pas en évidence de perte viscoélastique du travail mécanique.

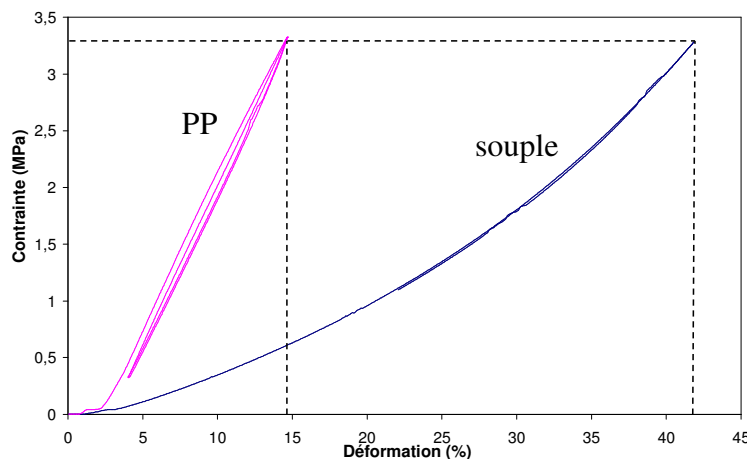


Figure III-64 – Courbe contrainte nominale-déformation nominale de plots de PP014 (35% de SR) et du matériau souple, à 22°C, 2 cycles de chargement de 400 à 4000 N à 10 mm/min et déchargement à 10 mm/min.

Comme en traction, le matériau souple ne dissipe pas de travail mécanique, l'effet Müllins est donc lié à la rupture de chaînes souples courtes accrochées aux nodules et/ou aux lamelles. Dans les conditions du test de fatigue standard (sous 4 kN), il n'y a pas d'effet Müllins.

III.2.2.3 Fluage en compression, à froid et à chaud

Lors d'un essai de fatigue standard entre 400 et 4000 N, le plot se trouve sous une charge moyenne de 2200 N pendant les 3 heures de l'essai. Afin de déterminer l'importance du fluage sur l'évolution des propriétés des plots de la formulation PP à 35% de SR (PP003), des essais de fluage à mi-charge (2200 N) et à charge pleine (4000 N) ont été effectués à température ambiante et à une température plus élevée (115°C). L'évolution de la déformation pour ces quatre essais est représentée sur la **Figure III-65**.

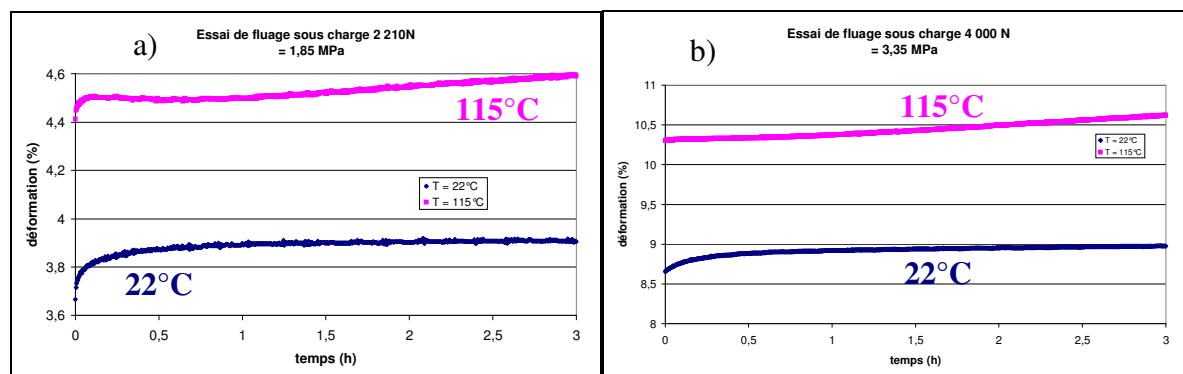


Figure III-65 – Evolution de la déformation en fluage à 22 et à 115°C a) à mi-charge 2200N et b) à pleine charge 4000N sur des plots de la formulation PP003 (35% SR).

L'enfoncement initial est supérieur à chaud en raison d'une baisse de module. Lors de l'essai à 115°C à mi-charge, la déformation augmente de 0,2 % en 3 h. A pleine charge, elle augmente de 0,4 %. Ces variations de déformation sont négligeables et ne seront pas prises en compte dans l'évolution des paramètres en fatigue thermomécanique. Le bon comportement en fluage, à des températures inférieures aux températures de pseudo-fusion des domaines rigides, est dû à la réticulation chimique de la phase souple.

III.2.3 Comparaison avec le comportement mécanique statique de la formulation Adilithé VIII®

III.2.3.1 Comportement en traction uniaxiale sur plaque

Le comportement en traction de la formulation Adilithé VIII® est très différent de celui de la formulation PP008 (35% SR, **Figure III-66**). La phase souple est à la fois en proportion plus importante et non réticulée. L'augmentation de la déformation résiduelle instantanée et de l'énergie dissipée W'' dans le **Tableau III-12** traduisent une augmentation de l'anélasticité du matériau et ainsi une moins bonne recouvrance. De plus, la déformation à rupture est bien plus importante (**Tableau III-13**).

Entre les deux formulations, la différence de module dans la partie linéaire initiale de la courbe de chargement $\overline{E}_{10\%}$ est semblable aux différences de module au plateau caoutchoutique à température ambiante (**Figure III-44** et **Tableau III-12**).

Kazmierczak et al. [**KAZ-89a**] ont étudié des polyuréthanes comportant le SR PPDI-BDO. L'utilisation de PPDI permet d'obtenir des modules initiaux élevés. Pour un PU PTMO-2000/PPDI/BDO avec 14%SR, le module initial est de 138 MPa. Il est de 203 MPa pour un PU PTMO-1500/PPDI/BDO avec 17%SR.

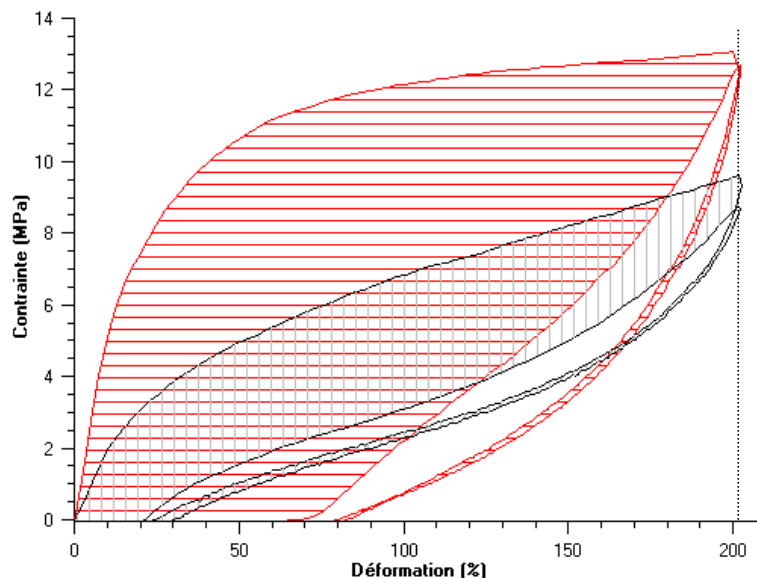


Figure III-66 – Courbe contrainte nominale-déformation nominale d'échantillons matures de plaques d'Adilithé VIII® (rayures horizontales) comparé à PP008 (35% SR, rayures verticales), à 22°C. Le 1^{er} cycle est rayé et le 4^{ème} cycle blanc. Chargement de 0 à 200 % de déformation à 300 mm/min et déchargement jusqu'à 0 % à 100 mm/min.

Tableau III-12 – Comparaison des propriétés mécaniques lors des 4 premiers cycles de traction de 0 à 200% de déformation d'un échantillon de plaque d'Adilithé VIII® et de PP008 : charge à 300 mm/min, décharge à 100 mm/min.

	$E_{10\%}$ (MPa)	$E_{100\%}$ (MPa) 1 ^{er} cycle	$E_{100\%}$ (MPa) 4 ^e cycle	Déformation résiduelle instantanée (%)	Déformation résiduelle permanente (%)	W'' (J) 1 ^{er} cycle	W''(J) 4 ^e cycle
PP008	21,4	7,7	4,2	20	5	1,29	0,28
Adilithé VIII®	53,3	12,4	7,5	80	50	2,88	0,37

Tableau III-13 – Comparaison des propriétés mécaniques finales lors de la 5^{ème} charge à 300 mm/min jusqu'à rupture d'un échantillon de plaque d'Adilithé VIII® et de PP008. 3 essais ont été effectués pour chaque matériau. * L'Adilithé VIII® a glissé des mors pour tous les essais, les valeurs sont donc des valeurs minimales.

	Contrainte à rupture		Déformation à rupture		Travail à rupture	
	(MPa)	±	(%)	±	(J)	±
PP008	20,2	3,0	370	40	7,6	1,6
Adilithé VIII®*	37,5	1,9	950	Non rompu	30,6	1,5

Pour la formulation PP008, le module $E_{100\%}$ au 4^{ème} cycle n'est que de 56% du module au 1^{er} cycle. Il est de 60% pour la formulation Adilithé VIII®. Par contre, l'énergie dissipée W'' au 4^{ème} cycle n'est que de 22% de l'énergie dissipée au 1^{er} cycle. Elle est de 13% pour la formulation Adilithé VIII®. La déformation permanente est de 5% pour PP008 contre 50% de déformation plastique pour la formulation Adilithé VIII®.

Dans ces essais statiques en traction contrôlés en déformation, l'Adilithé VIII® dissipe plus, surtout au 1^{er} cycle, que la formulation PP008. La non réticulation de la phase souple donne, comme le montre la déformation permanente, un comportement viscoélastoplastique au matériau.

III.2.3.2 Comportement en compression uniaxiale sur plot

Le comportement en compression statique de la formulation Adilithé VIII® est à présent étudié (**Figure III-67**). Deux plots sont comprimés à 10 mm/min et à température ambiante suivant les profils de chargement reportés sur la **Figure III-62**.

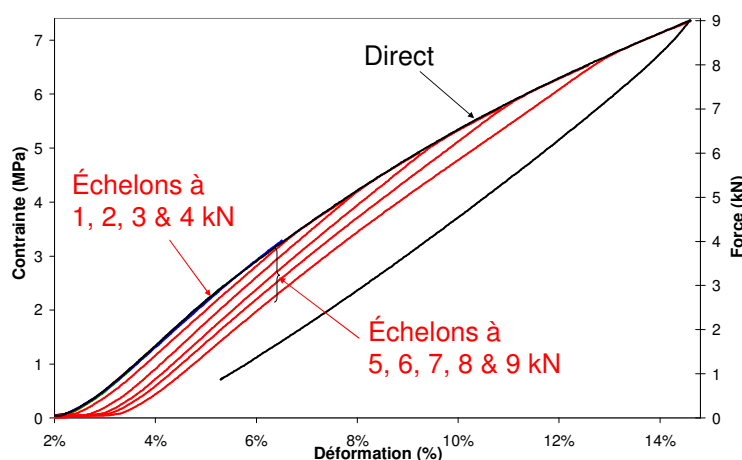


Figure III-67 – Courbes contrainte nominale-déformation nominale de plots de formulation Adilithé VIII®, à 22°C, selon le profil de chargement direct à 9kN pour le premier (**Figure III-62**), par échelons pour le second.

Les charges allant de 1 à 4 kN se superposent avec la courbe de 1ère charge. Il n'y a pas de déformation permanente. Ceci signifie que jusqu'à 3 kN, soit environ 5% de déformation nominale, il n'y a pas de dégradation de la structure.

La charge suivante à 5 kN révèle une légère perte de hauteur du plot, mais sans baisse du module. De même, on observe une perte de hauteur sans réelle baisse de module après les cycles à 5, 6, 7 & 8 kN. La perte de hauteur finale est d'environ 1,5 % après chargement à 12%.

La formulation Adilith VIII[®], linéaire en phase souple, a comme en traction un comportement viscoélastoplastique. L'influence d'un cycle statique à 4 kN, force appliquée dans le test de fatigue thermomécanique, a peu d'influence sur les propriétés mécaniques. Par contre, la composante plastique devient importante au-delà de cette force. La connaissance de cette gamme d'utilisation sans plasticité est importante pour la future sollicitation dynamique subie en compression.

Au bilan, les différentes formulations ont des comportements mécaniques très différents. La formulation PP a un comportement viscoélastique et montre un effet Müllins important à de fortes déformations. Par contre, cette formulation ne manifeste pas d'effet Müllins dans la gamme de déformation de l'essai de fatigue thermomécanique standard (sous 4 kN).

Le matériau souple modèle, basé sur le segment souple de la formulation PP, est réticulé. Il a également un comportement viscoélastique, mais ne dissipe pas de travail mécanique.

La formulation Adilith VIII[®], linéaire en phase souple, a un comportement viscoélastique dans la gamme de déformation de l'essai de fatigue thermomécanique standard. Par contre, au-delà de cette déformation, la formulation a un comportement viscoélastoplastique. La composante plastique peut très vite se montrer très néfaste sur la tenue du matériau en fatigue. Ainsi, dans les essais de fatigue à chargement progressif, la composante plastique sera à prendre en compte au-delà de 4 kN.

A présent, les formulations PP et Adilith VIII[®] vont être comparées du point de vue de leurs propriétés thermophysiques.

III.3 Caractérisation thermophysique des formulations SPU étudiées

Les élastomères sont connus comme étant des matériaux isolants thermiques. Dans le cadre d'une application en fatigue engendrant un échauffement du matériau, il est important de s'intéresser aux propriétés thermiques intrinsèques des formulations. Peut-on différencier deux formulations ayant un comportement attendu différent en fatigue par leurs simples propriétés thermophysiques ?

Dans l'optique de la modélisation des échanges thermiques lors d'un essai de fatigue thermomécanique, il est également nécessaire de quantifier tous les transferts thermiques dans notre système de fatigue. Les propriétés thermophysiques, ainsi que les transferts thermiques dans le système, devront être validés en simulant des refroidissements dans l'air, puis entre les mors de fatigue, d'échantillons de nos formulations SPU.

Les évolutions des propriétés thermiques avec la température sont étudiées afin d'être prises en compte dans la modélisation.

III.3.1 Propriétés thermophysiques intrinsèques

III.3.1.1 La diffusivité thermique $\alpha(T)$

La diffusivité thermique $\alpha(T)$ est le paramètre gouvernant le comportement thermique d'un matériau puisqu'elle caractérise la vitesse à laquelle la chaleur diffuse dans ce matériau. La diffusivité thermique est définie par l'Équation III-10 :

$$\alpha(T) = \frac{\lambda}{\rho \cdot Cp} \quad \text{Équation III-10}$$

où λ est la conductivité thermique, ρ la masse volumique et Cp la capacité calorifique à pression constante du matériau. Ces trois grandeurs, dépendantes de la température, peuvent être déterminées expérimentalement de manière indépendante. L'ordre de grandeur de la diffusivité thermique des polymères est de 1.10^{-7} à 3.10^{-7} m^2/s [THO-89] [HAN-97].

Deux méthodes ont été explorées afin de déterminer la diffusivité des formulations PP et Adilithe VIII[®] : une méthode directe appelée méthode flash, et une méthode indirecte par détermination de λ , ρ et Cp , et ce dans la gamme des températures d'utilisation.

III.3.1.1.1 Méthode flash sur un plot

Cette méthode, décrite dans l'Annexe 3 [BAL-86], donne pour un plot de la formulation PP008 : $\alpha_{PP008} = 11,0.10^{-8} \pm 1,0.10^{-8} m^2.s^{-1}$. Et pour un plot de la formulation Adilithe VIII[®] : $\alpha_{AdilitheVIII} = 10,4.10^{-8} \pm 1,0.10^{-8} m^2.s^{-1}$. Les résultats sont très proches pour les deux formulations et correspondent tout à fait à l'ordre de grandeur attendu. A part la réticulation de la phase souple pour la formulation PP, les deux formulations ont en effet une phase souple de même nature chimique.

III.3.1.1.2 Méthode indirecte

La méthode indirecte consiste à déterminer indépendamment la conductivité thermique λ , la masse volumique ρ et la capacité calorifique à pression constante du matériau Cp , et ce dans la gamme d'utilisation en température, c'est-à-dire entre 20°C et 160°C.

III.3.1.2 La masse volumique $\rho(T)$

L'évolution en température de la masse volumique des différentes formulations est déterminée en deux temps : détermination de la masse volumique à température ambiante puis du coefficient de dilatation thermique linéaire. Ces deux méthodes sont décrites dans l'Annexe 3.

Pour la formulation PP008, on obtient, avec la température T exprimée en °C et après ajustement linéaire : $\rho_{PP008} = -0,7871.T + 1189,3 \text{ kg.m}^{-3}$ entre 20 et 160°C.

Pour la formulation Adilithe VIII[®] et entre 20 et 140°C, on obtient après ajustement linéaire : $\rho_{AdilitheVIII} = -0,8471.T + 1168,3 \text{ kg.m}^{-3}$. La précision est de $\pm 30 \text{ kg.m}^{-3}$ pour les deux formulations.

III.3.1.3 La conductivité thermique λ (T)

La méthode de détermination de la conductivité thermique des deux formulations est décrite dans l'Annexe 3. Cette grandeur est la plus difficile à déterminer, puisqu'elle considère, dans la méthode du fil chaud, un fil infiniment long et un contact parfait entre ce fil et la matière. Les résultats sont reportés dans le Tableau III-14 et représentés sur la Figure III-68.

Tableau III-14 – Valeurs de la conductivité thermique de plots d'Adilithe VIII[®] et de PP008 à différentes températures.

	Température (°C)	Conductivité thermique (W/m.K)
Adilithe VIII [®]	26,0	0,143 [± 0,007]
	25,3	0,153 [± 0,008]
PP008	78,3	0,164 [± 0,008]
	117,9	0,169 [± 0,008]
	158,8	0,166 [± 0,008]

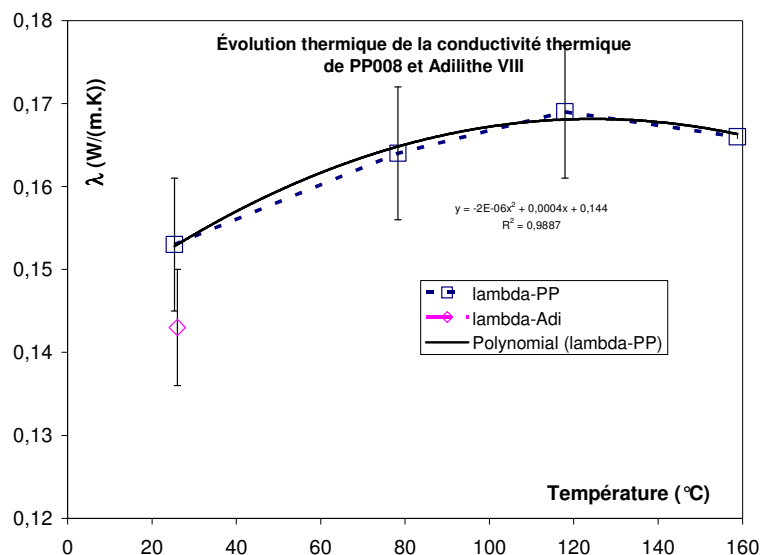


Figure III-68 – Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température, déterminée par la méthode du fil chaud sur des cylindres matures des formulations PP008 et Adilithe VIII®.

En se reportant à la courbe DSC de la formulation PP008 (**Figure III-69**), les mesures semblent conforter notre analyse de T_r , identifiée comme la transition vitreuse des SR amorphes T_{gSR} . Elle est à l'origine de l'augmentation de la conductivité thermique de 0,153 à 0,164 entre 25,3°C et 78,3°C. Au-delà de T_{gSR} (les 3 points de mesure à 78,3, 117,9 et 158,8°C), la conductivité thermique pourrait être considérée comme constante.

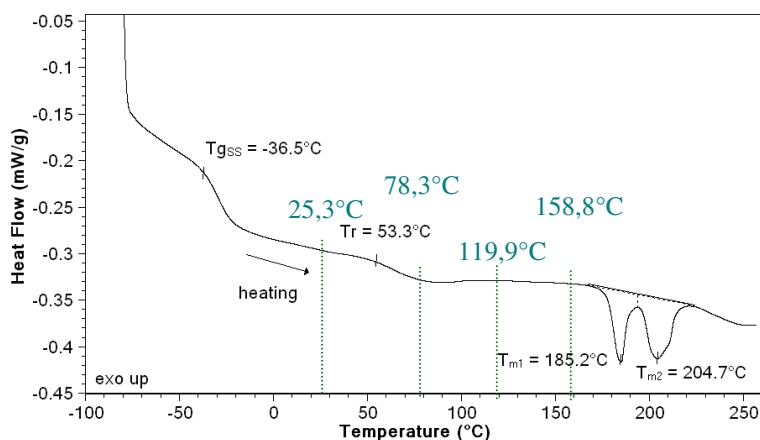


Figure III-69 – Thermogramme DSC d'un échantillon de plaque mature de la formulation PP008 (35% SR) (10°C/min, 1^{er} passage).

Toutefois, afin de bien prendre en compte l'évolution de la conductivité thermique avec la température, une expression polynomiale d'ordre 2 a été utilisée pour la formulation PP008 :

$$\lambda_{PP008} = -1,56e^{-6} \cdot T^2 + 3,89e^{-4} \cdot T + 0,144 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (avec T en } ^\circ\text{C)}.$$

Une valeur unique à température ambiante a été déterminée pour la formulation Adilithe VIII® : $\lambda_{AdilitheVIII} = 0,143 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Différents travaux rapportent des valeurs typiques de la conductivité thermique pour des matériaux polyuréthane. *Cai et al.* [CAI-07], pour un système PPO-MDI-BDO, obtiennent $\lambda=0,15 \text{ W/m.K}$ par la même méthode du fil chaud. Par contre, *Rassaq et al.* [RAZ-07], pour un système PPO-MDI-EO-BDO, ont obtenu $\lambda =0,20 \text{ W/m.K}$ à 20°C. *Ali et al.*

[ALI-07] obtiennent $\lambda=0,21$ W/m.K pour un matériau PPO 1000/MDI/EG. Dashora [DAS-94] obtient quant à lui $\lambda=0,19$ W/m.K pour le Vulkollan.

A part les résultats de Cai *et al.*, obtenus avec la même méthode, les autres auteurs trouvent des valeurs de conductivité un peu plus élevées par méthode indirecte.

III.3.1.4 La chaleur spécifique Cp(T)

La méthode de détermination de la chaleur spécifique des deux formulations par calorimétrie adiabatique est décrite dans l'Annexe 3. Les mesures effectuées pour des échantillons de plaques PP008 et Adilithe VIII[®] permettent de déterminer l'évolution de Cp avec la température. Elles sont représentées sur la Figure III-70.

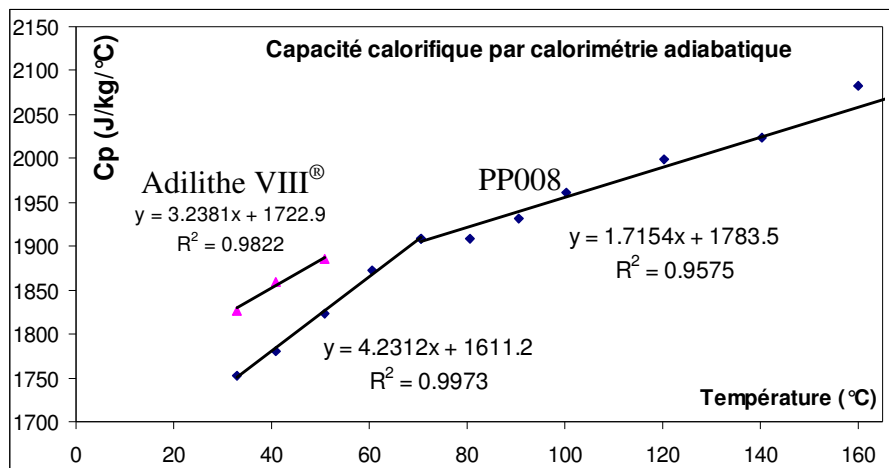


Figure III-70 – Évolution de la chaleur spécifique de plaques matures de formulations Adilithe VIII[®] et PP008.

On peut définir ainsi deux domaines linéaires, avec un changement de pente vers 70°C, correspondant à une réorganisation, que l'on associe par ailleurs à la transition vitreuse des SR amorphes. La valeur à température ambiante (22°C) est de 1700 J/kg/°C. L'expérience similaire sur une plaque d'Adilithe VIII[®] mène à une valeur à l'ambiante de 1790 J/kg/°C, soit 4 à 5 % supérieure à celle de PP008.

Les expressions des domaines linéaires sont les suivantes :

$$Cp_{PP008} = 4,231.T + 1611,2 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1} \text{ pour PP008 jusqu'à } 70\text{°C} ;$$

$$Cp_{PP008} = 1,715.T + 1783,5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1} \text{ pour PP008 après } 70\text{°C}.$$

Pour l'Adilithe VIII[®], elle est de $Cp_{AdilitheVIII} = 3,238.T + 1722,9 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ sur la gamme de température étudiée, qui correspond à celle concernée lors d'un test de fatigue thermomécanique standard.

Ces valeurs correspondent tout à fait à la bibliographie. Rassaq *et al.* [RAZ-07], pour un système PPO-MDI-EO-BDO, ont obtenu $Cp=2500$ J/kg.K à 20°C. Dickie [DIC-97] a étudié un TPU commercial (formule non précisée) par DSC modulée. Au-delà de la Tg (99°C), la chaleur spécifique du TPU est de 1650-1700 J/kg.K et atteint environ 2200 vers 250°C. Enfin, le Handbook [PYD-03] des polymères rapporte les valeurs de la PCL, constituant à 65% massique de la formulation PP. Sa chaleur spécifique Cp varie de 1740 à 1940 J/kg.K entre 0 et 80°C.

III.3.1.5 Bilan

Ni la diffusivité thermique par méthode flash, ni la chaleur spécifique par calorimétrie adiabatique, ni la masse volumique, ni la conductivité thermique par la méthode du fil chaud ne permettent de différencier avec certitude, compte-tenu des erreurs expérimentales, ces deux formulations du point de vue de leurs grandeurs thermophysiques.

En utilisant les valeurs de ces trois grandeurs à température ambiante, on peut calculer indirectement la diffusivité thermique, à l'aide de l'Équation III-10. A 20°C, on obtient pour la formulation PP008 la diffusivité thermique $\alpha_{PP008} = 7,7.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et pour la formulation Adilithe VIII® $\alpha_{AdilitheVIII} = 7,0.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Ces valeurs ne correspondent pas au résultat obtenu par méthode flash qui est $\alpha_{PP008} = 11,0.10^{-8} \pm 1,0.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $\alpha_{AdilitheVIII} = 10,4.10^{-8} \pm 1,0.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Estimant que la différence est liée à la sous-estimation de la conductivité thermique en raison du mauvais contact entre le fil chaud et le matériau, ainsi qu'au cumul d'erreurs de mesure sur les différents paramètres, nous avons choisi de faire confiance à la méthode flash et de considérer la valeur obtenue par cette méthode. Ainsi, en prenant en compte les évolutions thermiques de λ , ρ et Cp , la diffusivité thermique pour la formulation PP008 α_{PP008} est représentée sur la Figure III-71. Les variations thermiques sont très faibles et avec une précision d'1%, la diffusivité thermique peut être considérée comme constante dans la gamme de température étudiée.

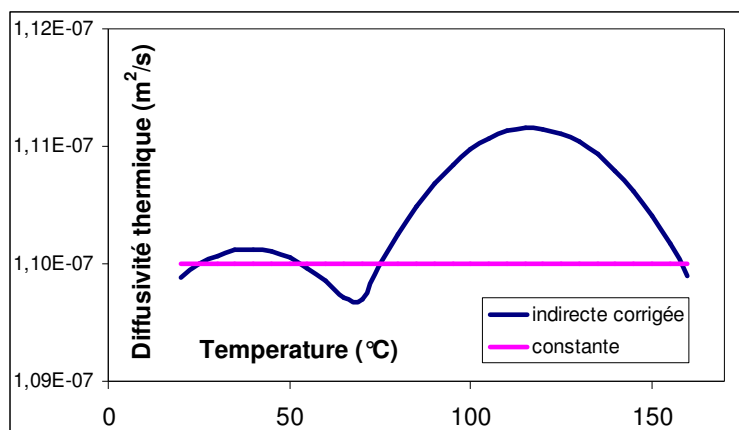


Figure III-71 – Evolution thermique de la diffusivité thermique de la formulation mature PP008 (35% SR).

Maintenant, les propriétés thermophysiques vont être utilisées dans la modélisation thermique de refroidissement d'échantillons dans l'air, par convection naturelle. Une comparaison avec des mesures expérimentales permettra de valider les caractéristiques thermophysiques.

III.3.2 Refroidissements de plots dans l'air

La modélisation thermique, avec la connaissance préalable des propriétés thermophysiques des matériaux et le choix d'une géométrie d'échantillon, permet l'estimation des transferts thermiques qui ont lieu dans le système (flux thermiques échangés, évolution des températures dans le temps, ...).

III.3.2.1 Transferts thermiques

La géométrie de l'échantillon est schématisée sur la **Figure III-72**. Dans le cas du refroidissement dans l'air d'échantillons préalablement portés à une température homogène de 140°C, deux types de transferts thermiques ont lieu : convection avec l'air et rayonnement.

Le rayonnement est caractérisé par un coefficient de transfert h_{ray} uniforme sur toute la géométrie. Par contre, pour la convection naturelle avec l'air, il est nécessaire de différencier les surfaces planes horizontales et la couronne verticale, avec des coefficients de transfert respectifs h_{hor} et h_{ver} .

Tous les échanges thermiques sont pris en compte : la conduction dans le matériau, mais aussi le rayonnement du plot et la convection entre le plot et l'air ambiant. Il est nécessaire de prendre en compte le rayonnement, même si la température de la surface ne dépasse pas 150°C, car les coefficients d'échanges par convection naturelle sont habituellement faibles.

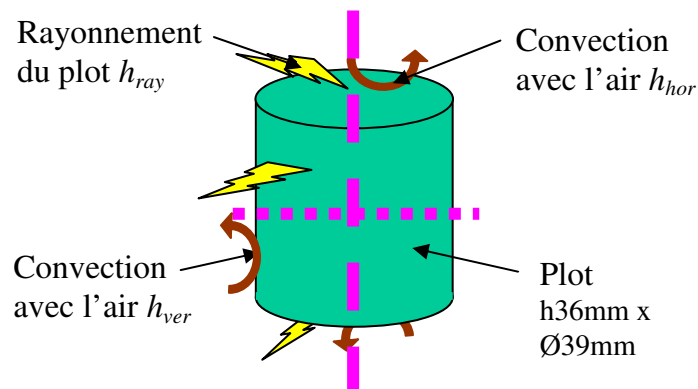


Figure III-72 – Schéma d'un plot dans l'air, subissant des échanges thermiques par convection avec l'air et par rayonnement.

III.3.2.1.1 Rayonnement

La loi de *Stefan-Boltzmann* (Équation III-11) permet de quantifier les échanges par rayonnement électromagnétique. Le flux émis par rayonnement par un corps gris est donné par.

$$\varphi_{ray} = \varepsilon' \cdot \sigma' \cdot S' \cdot (T_S^4 - T_\infty^4) \quad \text{Équation III-11}$$

avec la constante de *Stefan-Boltzmann* $\sigma' = 5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$, φ_{ray} le flux de chaleur, ε' l'émissivité qui est de 1 pour un corps noir et 0,95 pour un matériau polyuréthane

[CHE-07], T_s la température de surface du corps rayonnant de surface S' et T_∞ la température extérieure, données en *Kelvin*.

D'autre part, le flux de chaleur peut être calculé par la loi de Newton (Équation III-12).

$$\phi_{ray} = h_{ray} \cdot S' \cdot (T_s - T_\infty) \quad \text{Équation III-12}$$

Ainsi, le rayonnement peut être exprimé par un coefficient d'échange thermique h_{ray} (Équation III-13). Son évolution thermique est représentée sur la Figure III-73.

$$h_{ray} = \varepsilon' \cdot \sigma' \cdot (T_s + T_\infty) \cdot (T_s^2 + T_\infty^2) \quad \text{Équation III-13}$$

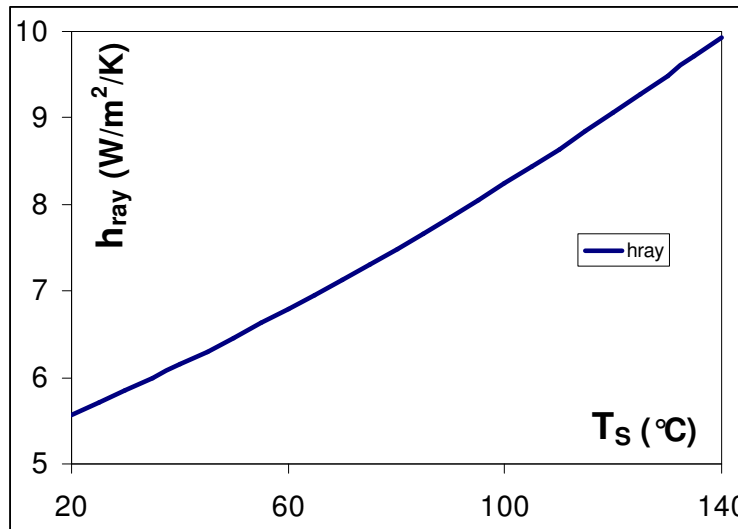


Figure III-73 – Evolution du coefficient d'échange thermique par rayonnement h_{ray} en fonction de la température de la surface T_s .

Dans la gamme de température de cette étude, le coefficient d'échange par rayonnement varie de manière importante, de $5,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ à 22 °C à $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ à 140 °C .

III.3.2.1.2 Convection

Les échanges convectifs peuvent être de deux types : naturel ou forcé. Dans le cas de la convection naturelle (ou libre), l'échange de chaleur est responsable du mouvement de l'air. La différence de densité de l'air entre zones froides et chaudes provoque le mouvement par poussée d'Archimède. Par contre, dans le cas de la convection forcée, le mouvement de l'air est provoqué par un dispositif externe ou par le mouvement des surfaces d'échanges. Le mouvement favorise le transfert thermique par convection.

Dans le cas du refroidissement dans l'air d'échantillons de polyuréthane, il n'y a pas de brassage mécanique de l'air. L'estimation du coefficient d'échange convectif est effectuée par des corrélations issues de la convection naturelle autour ou au long d'un cylindre. Les échanges thermiques dans ce cas sont calculés en utilisant la loi de Newton pour les échanges convectifs (Équation III-14).

$$\phi_{conv} = h_{conv} \cdot S' \cdot (T_s - T_\infty) \quad \text{Équation III-14}$$

Le calcul des coefficients de transfert par convection naturelle, h_{hor} et h_{ver} , relatifs respectivement aux surfaces planes horizontales et à la couronne verticale, a été effectué de manière indépendante puis reporté dans l'Annexe 6. [BEJ-04]

Il en résulte que ces coefficients sont pratiquement égaux (Figure III-74), notamment parce que l'éclatement de l'échantillon est proche de 1. Les variations en température de ces coefficients de transfert par convection naturelle sont importantes, de $4,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ à 5°C au dessus de T_∞ à $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ à 140°C . Par contre, la convection tend à s'annuler lorsque le gradient thermique est inférieur à 5°C .

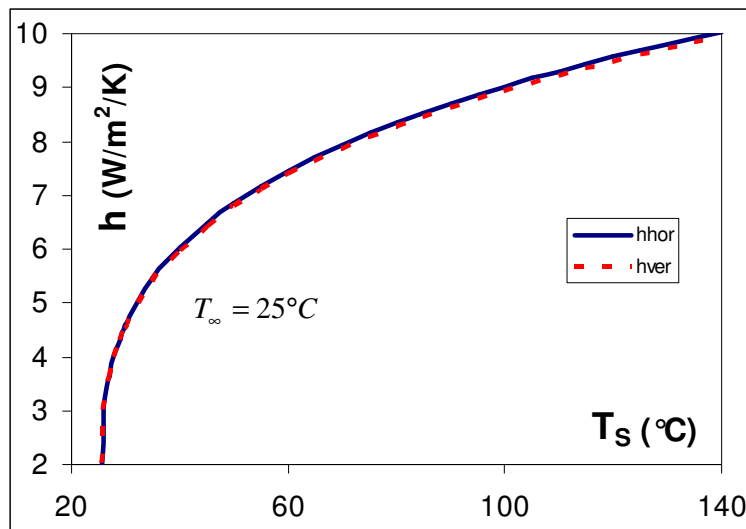


Figure III-74 – Evolution du coefficient d'échange thermique par convection naturelle sur la couronne h_{ver} , comparé à h_{hor} en fonction de la température de la surface T_s .

Chaque surface du plot échange de la chaleur par rayonnement et par convection avec le milieu ambiant. Le rapport de ces deux contributions, h_{ray} / h_{conv} , est représenté en fonction de la température sur la Figure III-75. A basse température, le rayonnement est majoritaire. Au-delà de 40°C , les échanges par rayonnement et par convection sont comparables.

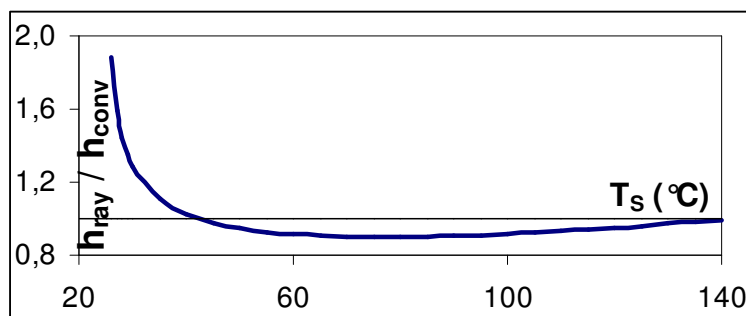


Figure III-75 – Evolution du rapport entre les coefficients d'échange thermique par rayonnement et par convection naturelle avec l'air h_{ray} / h_{conv} en fonction de la température de la surface T_s .

III.3.2.2 Expériences

Les expériences consistent à suivre le refroidissement dans l'air de plots de formulations PP008, Souple et Adilite VIII[®] pendus par un fil et préalablement chauffés de manière homogène à 80 et/ou 140°C. Un ou plusieurs thermocouples (TC) sont placés à différentes positions radiales et/ou axiales dans les plots. Deux tailles de TC sont utilisées : des TC perlés, appelés fins, de diamètre 250 µm, et des TC gainés, dits gros, de diamètre 1 mm. Les températures à cœur des deux plots de hauteur 36 mm de formulations différentes sont comparées sur la **Figure III-76**. Elles ont été mesurées avec des gros TC. Les deux formulations se refroidissent de la même manière. Les différences éventuelles de comportement lors d'un essai de fatigue thermomécanique ne seront donc pas liées à la capacité des matériaux à dissiper la chaleur, mais dans leur capacité à générer de la chaleur.

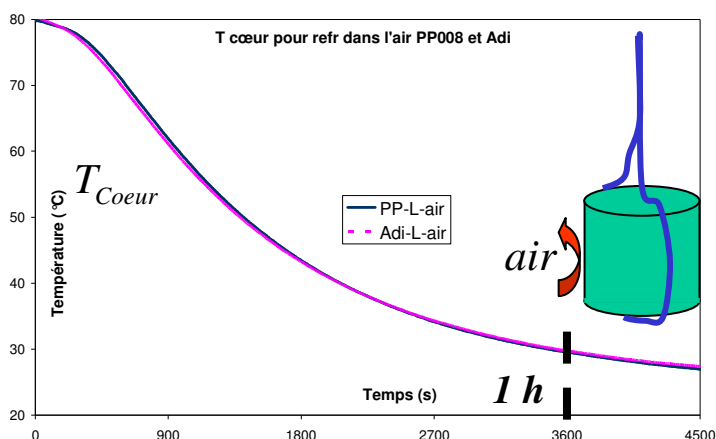


Figure III-76 – Comparaison des températures à cœur de plots des formulations PP008 et Adilite VIII[®]. Suivi des refroidissements dans l'air de plots préalablement portés à une température homogène de 80°C et pendus à un fil.

Des expériences similaires ont été effectuées sur des plots de la formulation PP008 de différents volumes, à partir de 140°C. Alors que le plot standard a une hauteur de 36 mm, des plots de hauteur 22 et 50 mm ont été suivis. Les trois suivis de température à cœur lors des refroidissements sont superposés sur la **Figure III-77**. Comme attendu, le temps de refroidissement augmente avec la diminution du rapport surface sur volume.

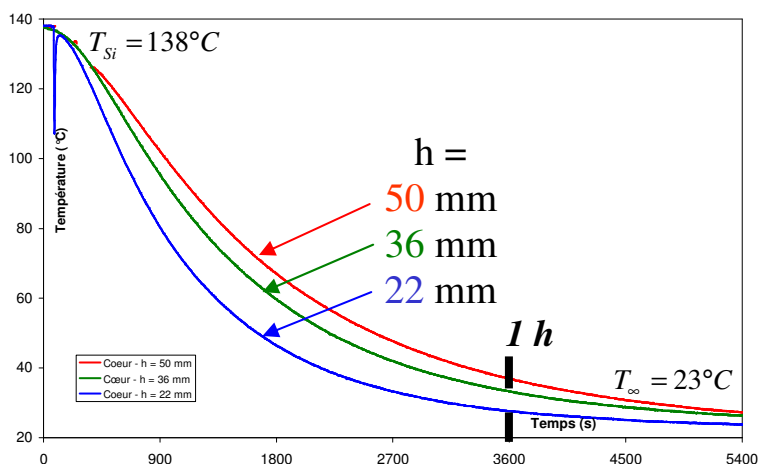


Figure III-77 – Comparaison des températures à cœur de plots de la formulation PP008 de différentes hauteurs. Suivi des refroidissements dans l'air de plots préalablement portés à une température homogène de 140°C et pendus à un fil.

III.3.2.3 Modélisation

L'utilisation d'un logiciel de modélisation des échanges thermiques par éléments finis a pour but de simuler les refroidissements expérimentaux dans l'air qui viennent d'être présentés. La simulation utilisera les propriétés thermophysiques et les transferts thermiques qui viennent d'être déterminés pour des cylindres de différentes hauteurs. La validité de la modélisation sera liée à la bonne simulation du temps de refroidissement au cœur des échantillons, mais également à la bonne prise en compte des gradients thermiques.

Le logiciel utilisé est *Comsol Multiphysics*[®]. Afin de limiter le temps de calcul de chaque simulation, le système est simplifié grâce aux symétries présentes dans la géométrie (**Figure III-72**). Plutôt qu'une simulation en mode transitoire en 3 dimensions, le logiciel est utilisé en mode transitoire en 2 dimensions, axisymétrique, sur un quadrant de l'échantillon (**Figure III-78**).

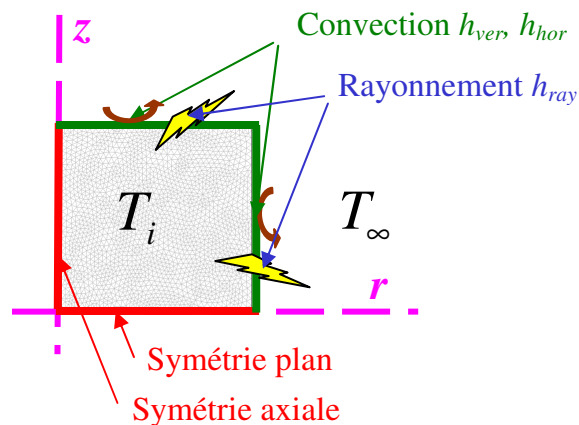


Figure III-78 – Simplification du système 3D (**Figure III-72**) en système 2D axisymétrique.

Pour cette simulation, un modèle transitoire basé sur l'équation de la chaleur $\rho.Cp.\frac{\partial T}{\partial t} - \lambda.\Delta T = Q$ est utilisé.

Les propriétés thermophysiques du matériau PU $\alpha_{PP008}(T) = \frac{\lambda}{\rho.Cp}$, ont d'ores et déjà été déterminées dans la gamme d'utilisation du matériau. La température initiale du matériau et la température ambiante sont définies par les conditions expérimentales.

Le terme $Q = h.S.(T_s - T_\infty)$ correspond ici aux transferts thermiques dans le système, défini par le coefficient d'échanges thermiques, à savoir :

- pour les surfaces planes : convection de l'air h_{hor} et rayonnement h_{ray} ;
- pour la couronne : convection de l'air h_{ver} et rayonnement h_{ray} ;
- symétrie plan à mi-hauteur du plot et
- symétrie de révolution dans l'axe du plot cylindrique.

Il n'y **aucun paramètre ajustable** dans cette simulation du refroidissement dans l'air de plots pendus par un fil.

Une dernière étape de maillage du quadrant est nécessaire avant d'effectuer des simulations. Le résultat de la simulation est d'obtenir, toutes les 10 secondes pendant 5400 secondes (1h30), la température en chaque point du maillage. Par exemple, la cartographie thermique dans le quadrant supérieur droit du plot initialement homogène à 140°C est représentée après 900 s sur la **Figure III-79**. Cette représentation permet d'observer qualitativement les gradients thermiques dans le plot.

Il est ensuite possible de suivre expérimentalement l'évolution temporelle de la température en des points précis durant le refroidissement (marqués par des croix sur la **Figure III-79**).

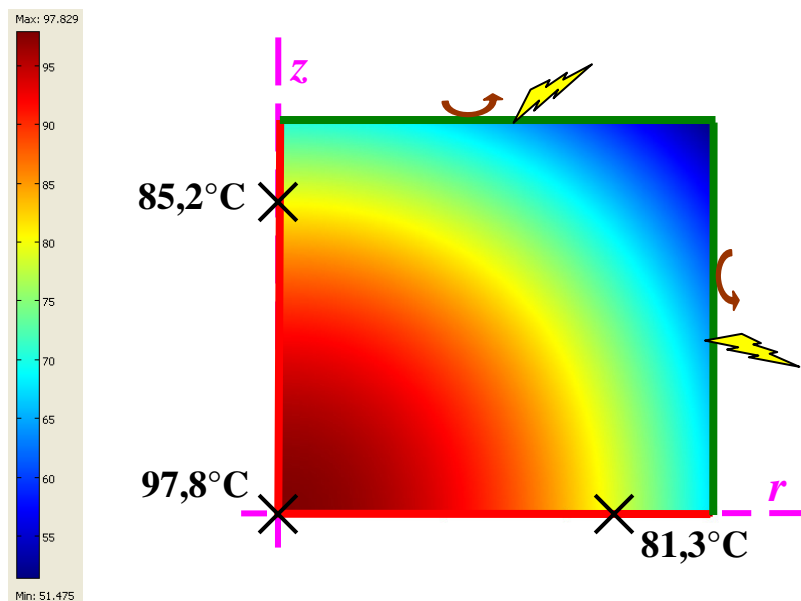


Figure III-79 – Cartographie thermique à $t = 900$ s d'un quadrant de plot initialement homogène à $T_i = 140^\circ\text{C}$ puis refroidi dans l'air pendu à un fil.

L'évolution de la température simulée à cœur du plot et à 6 mm du **haut** est superposée, sur la **Figure III-80**, à trois résultats expérimentaux sur PP008 : à cœur mesuré par un gros TC, à cœur mesuré avec un TC fin et à 6 mm du bord avec un TC fin.

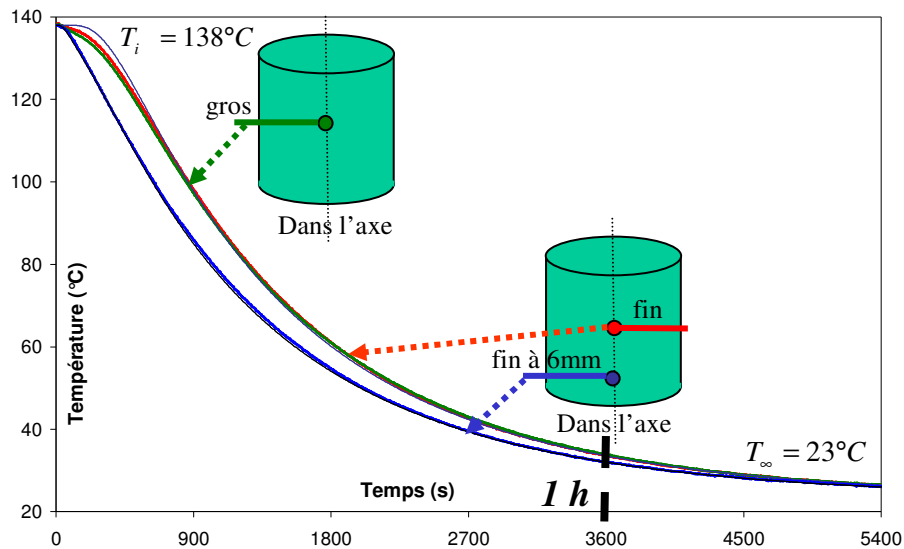


Figure III-80 – Suivi des refroidissements, à cœur et à 6 mm du haut, dans l’air de plots de la formulation PP008 mûre préalablement portés à une température homogène de 140°C et pendus à un fil. Comparaison avec les simulations numériques sans paramètre ajustable. Expériences en traits épais et modélisations en traits fins.

Les refroidissements expérimentaux suivis par un TC fin et un gros TC sont identiques. Ils correspondent également à la modélisation, sans aucun paramètre ajustable.

Le gradient longitudinal (entre le cœur et à 6 mm du haut) est conforme à la simulation, sans aucun paramètre ajustable.

Lors de ces refroidissements, des TC fins ont également été placés à 6 mm du **bord** et à mi-hauteur afin de valider le gradient radial (**Figure III-81**).

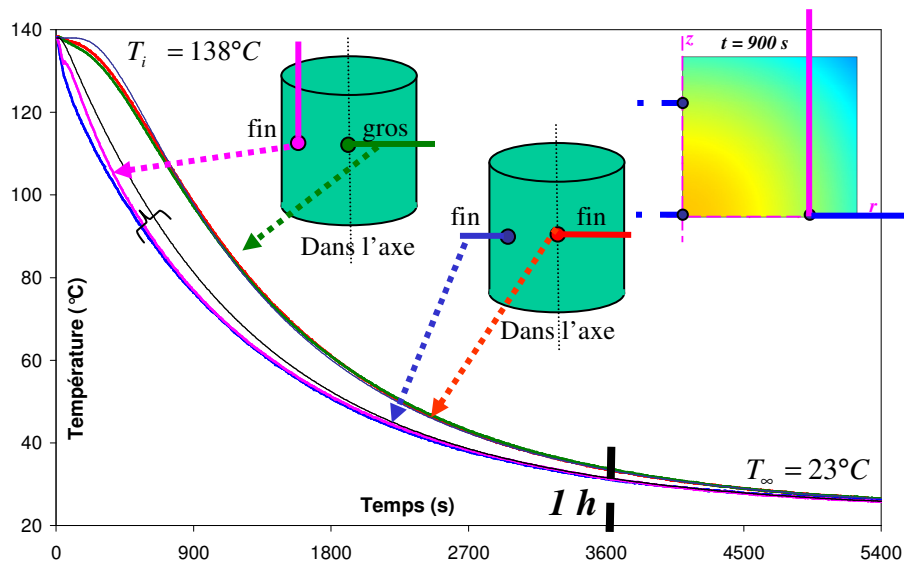


Figure III-81 – Suivi des refroidissements, à cœur et à 6 mm du bord, dans l’air de plots de la formulation PP008 mûre préalablement portés à une température homogène de 140°C et pendus à un fil. Comparaison avec les simulations numériques sans paramètre ajustable. Expériences en traits épais et modélisations en traits fins.

Dans un cas, le TC a été placé de manière radiale (dans le sens du flux de chaleur). Dans l'autre, il a été placé perpendiculairement au flux de chaleur, dans le sens longitudinal du plot. Même en essayant de mesurer de différentes manières le gradient radial (entre le cœur et à 6 mm du bord), il y a de petits écarts avec la simulation. A $t = 900$ s, la simulation surestime la température de 4°C .

Le refroidissement expérimental à partir de 140°C d'un plot de hauteur 36 mm du matériau souple est comparé à la simulation sur la **Figure III-82**. Le gradient longitudinal du matériau souple est très bien simulé et le gradient radial est légèrement sous-estimé, comme pour la formulation PP (à $t=900$ s, décalage de 3°C environ).

Le matériau souple n'a pas de gradient de morphologie alors que le cylindre de formulation PP a un gradient radial de morphologie dû à l'exothermie lors de la synthèse. Or, la simulation ne le prend pas en compte. Le gradient de morphologie dans le cylindre de formulation PP n'est donc pas à l'origine du léger écart de simulation du gradient thermique radial puisque le matériau souple a une structure homogène. On peut donc penser que ce léger décalage est plutôt lié à l'imprécision de la mesure.

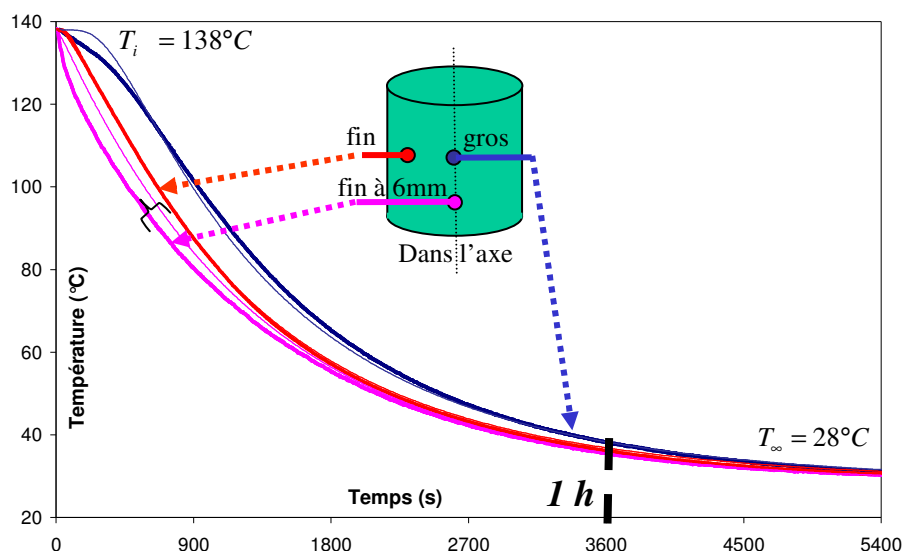


Figure III-82 – Suivi des refroidissements dans l'air d'un plot mature de hauteur 36 mm du matériau souple modèle préalablement porté à une température homogène de 140°C et pendu à un fil. Comparaison avec les simulations numériques sans paramètre ajustable. Expériences en traits épais et modélisations en traits fins.

La simulation est déclinée et applicable à des échantillons de différentes géométries (**Annexe 7**). Elle est comparée aux résultats expérimentaux de la **Figure III-77**.

III.3.3 Refroidissements de plots entre les mors

Lors des essais de fatigue thermomécanique, de la chaleur va être dégagée dans le plot. Or l'échantillon est en contact avec des mors en acier. La modélisation thermique de refroidissements entre les mors nécessite, outre les résultats de la partie précédente, l'estimation des transferts thermiques qui ont lieu aux contacts entre le matériau et les mors de compression.

La géométrie de l'échantillon est schématisée sur la **Figure III-83**. Dans le cas du refroidissement entre les mors d'échantillons préalablement portés à une température homogène de 140°C, trois types de transferts thermiques ont lieu : convection avec l'air, rayonnement et conduction entre le matériau et les mors.

Le rayonnement est caractérisé par un coefficient de transfert h_{ray} uniforme sur toute la géométrie. La convection naturelle avec l'air sur la couronne verticale de l'échantillon est caractérisée par un coefficient de transfert thermique h_{ver} . Les échanges radiatifs des mors d'acier sont appelés h'_{ray} (Équation III-13). Les échanges convectifs des mors d'acier avec l'air sont appelés h'_{hor} et h'_{ver} (Équation 6-5), respectivement pour les surfaces planes et la couronne des mors.

Les échanges thermiques aux contacts entre le matériau polyuréthane et les mors d'acier sont conductifs. Ces contacts n'étant jamais parfaits, ces échanges sont quantifiés au moyen d'une résistance thermique de contact (RTC). Le coefficient d'échanges ou conductance est appelé h_{RTC} .

Comme pour le plot seul, on note la symétrie plan à mi-hauteur du plot et la symétrie de révolution.

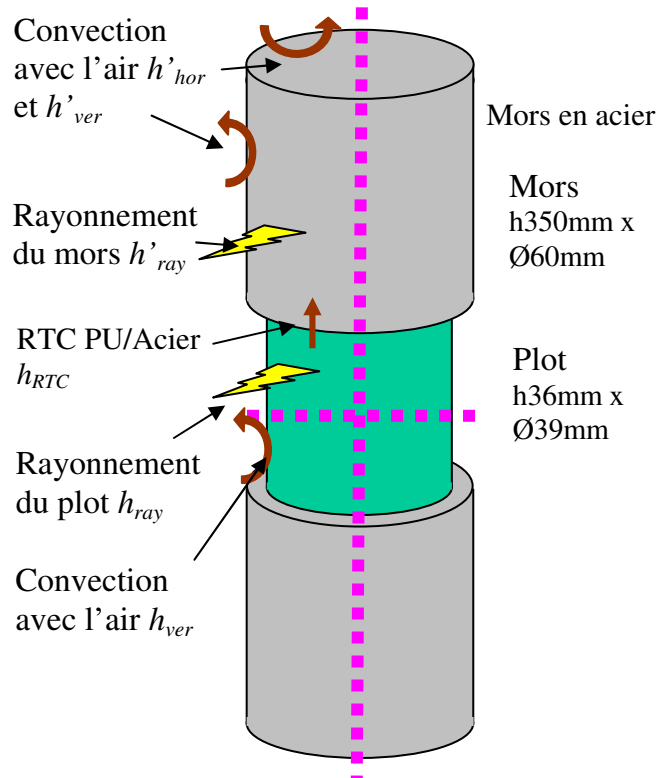


Figure III-83 – Schéma d'un plot entre les mors de compression en acier, subissant des échanges thermiques par convection avec l'air, par rayonnement et par conduction avec les mors.

III.3.3.1 Résistance thermique de contact

La résistance thermique de contact est la résistance aux flux de chaleur passant à travers l'interface de deux milieux en contact suite aux imperfections (rugosité de surface, non planéité, ...). Le contact entre les deux milieux s'effectue seulement en certaines zones de surface très faibles devant la surface apparente (**Figure III-84**). Pour des métaux, la surface réelle de contact représente environ 1% de la surface apparente d'après des travaux de *Bardon* [**BAR-72**]. Entre les zones de contact subsiste un espace interstitiel, rempli par un fluide, l'air en l'occurrence, mauvais conducteur thermique.

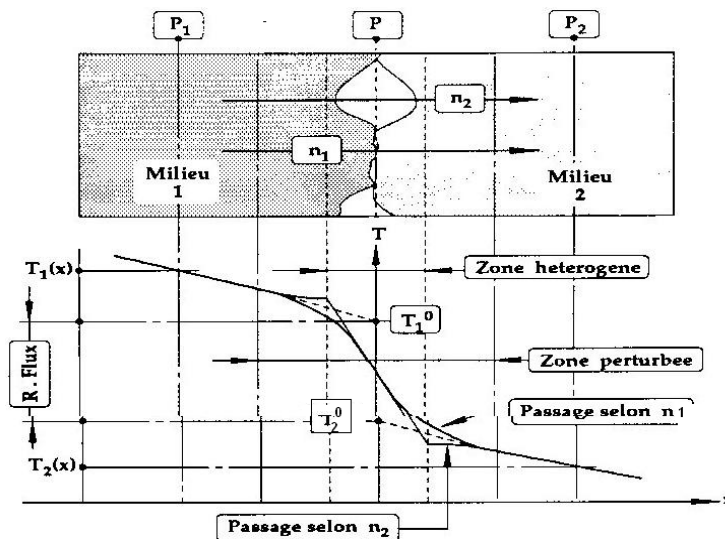


Figure III-84 – Schéma de la résistance thermique de contact entre deux milieux immobiles en contact en régime permanent. [**BAR-72**]

Lorsqu'un flux de chaleur permanent traverse l'interface entre les deux milieux, certaines lignes de flux convergent vers les zones de contact où le passage de chaleur est facilité (passage n_1), il en résulte un phénomène de constriction des lignes de flux qui se caractérise par l'accroissement de la résistance thermique de contact. D'autres lignes de flux traversent l'espace interstitiel (passage n_2), ce transfert de chaleur s'effectue essentiellement par conduction thermique. Le champ de température qui en résulte se trouve considérablement perturbé dans une région localisée de part et d'autre de l'interface (**Figure III-84**).

Les deux voies de passage (n_1 et n_2) sont bien évidemment couplées. Si par exemple le passage de chaleur par le milieu interstitiel est plus important, la constriction sera d'autant plus faible.

La résistance thermique de contact en régime permanent est définie par l'Équation **III-15**.

$$RTC = \frac{T_1^0 - T_2^0}{\varphi} \quad \text{Équation III-15}$$

Où T_1^0 et T_2^0 sont les deux températures de contact « fictives », obtenues par extrapolation du champ de température non perturbé vers l'interface géométrique de contact P et φ le flux de chaleur traversant l'interface. Le flux de chaleur étant la quantité de chaleur (énergie) par unité de surface (W.m^{-2}), il en résulte que RTC est donnée en ($\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$).

Ce modèle mathématique implique donc de supposer que l'épaisseur de l'interface est nulle, que le champ de température se prolonge sans être perturbé jusqu'au plan P et de considérer une discontinuité de la température sur le plan P.

De nombreux travaux de synthèse ont été réalisés sur la résistance thermique de contact. On peut citer ceux de *Delaunay et al.* [LEB-98] [DEL-00] et *Quilliet et al.* [QUI-98] portant sur l'interface polymère-moule en injection thermoplastique, ainsi que ceux de *Narh et Sridhar* [NAR-97] [SRI-00].

Pour un contact métal-élastomère, la RTC est de l'ordre de 3.10^{-4} à $1.10^{-3} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, soit une conductance h_{RTC} , définie par l'Équation III-16, de l'ordre de 1000 à 3000 $\text{W}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ [PAR-97]. Cet ordre de grandeur est 100 fois plus important que les échanges convectifs avec l'air et les échanges par rayonnement. Les contacts avec les mors d'acier devraient donc avoir une influence sensible sur la vitesse de refroidissement.

$$h_{RTC} = \frac{1}{RTC} \quad \text{Équation III-16}$$

Pour notre étude, la valeur de la RTC entre les matériaux et l'acier des mors sera tirée des valeurs de la littérature. Pour un contact acier-polymère sous pression, une valeur de l'ordre de $10^{-3} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ est souvent mesurée, notamment par *Delaunay et al.* [DEL-00]. Celle valeur sera celle qui servira tout d'abord à nos simulations numériques.

III.3.3.2 Expériences

Les expériences consistent à suivre le refroidissement entre les mors de fatigue (initialement à 24°C) sous une force de 2200N de plots de formulations PP008 et Adilithe VIII® préalablement chauffés de manière homogène à 80 et/ou 140°C. Des TC de diamètre 1 mm sont placés en différentes positions des plots. Les températures à cœur lors des refroidissements entre mors des deux plots de hauteur 36 mm de formulations différentes sont comparées sur la Figure III-85. Les températures à cœur lors des refroidissements dans l'air (Figure III-76) y sont également reportées.

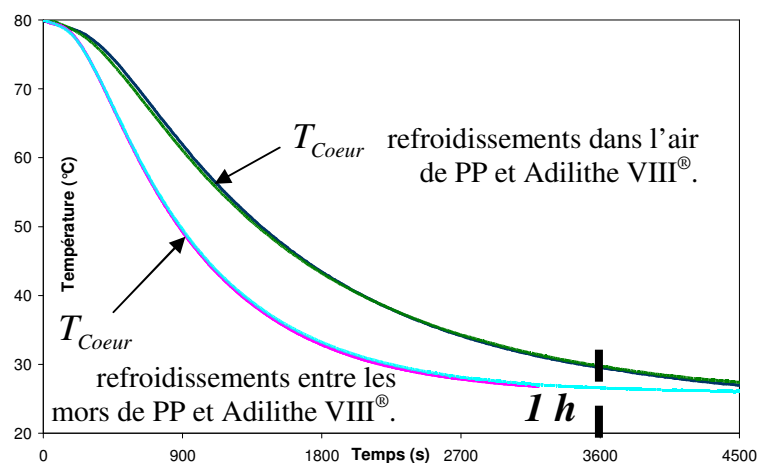


Figure III-85 – Comparaison des températures à cœur de plots des formulations PP008 et Adilithe VIII®. Suivi des refroidissements de plots, préalablement portés à une température homogène de 80°C, pendus à un fil et entre les mors sous 2200 N.

Les deux formulations se refroidissent de façons très voisines entre les mors d'acier sous 2200 N, comme dans l'air. L'ajout des contacts avec les mors accélère le refroidissement des deux formulations.

Le suivi du refroidissement en trois positions d'un plot de la formulation PP008 a également été effectué sous 4000 N, puis superposé sur la **Figure III-86** au refroidissement sous 2200 N.

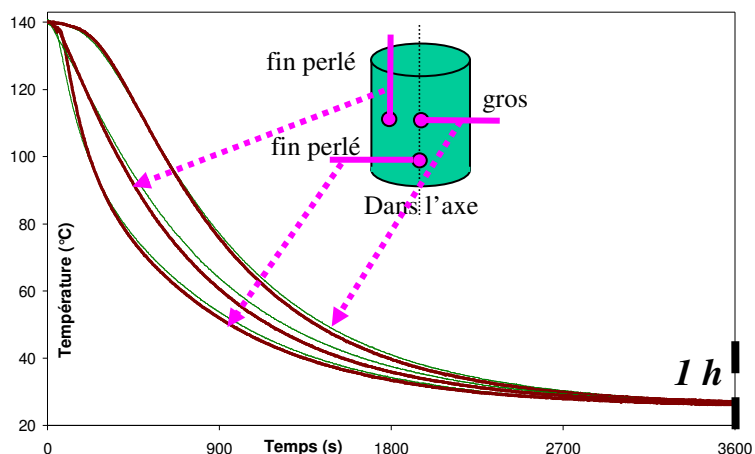


Figure III-86 – Comparaison des températures en trois positions de plots de la formulation PP008. Suivi des refroidissements de plots, préalablement portés à une température homogène de 140°C, entre les mors sous 2200 N (courbes fines) et sous 4000 N (courbes épaisses).

Le changement de la force de compression a une légère influence sur le refroidissement des plots. Sous 4000 N, l'échantillon a un refroidissement un peu plus rapide dans la fenêtre de 80 à 40°C, ce qui peut s'expliquer par une RTC plus faible, en raison de l'augmentation de la surface réelle de contact avec la pression. Toutefois, le temps de refroidissement global du matériau n'est pas influencé.

III.3.3.3 Modélisation

Comme pour les refroidissements dans l'air, le logiciel *Comsol Multiphysics*[®] est utilisé. Les symétries du système (**Figure III-83**) permettent de le simplifier (**Figure III-87**).

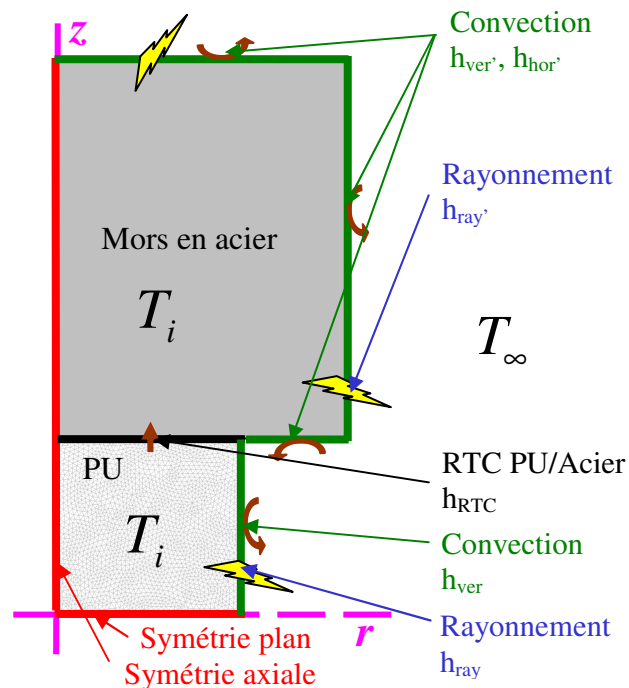


Figure III-87 – Simplification du système 3D (**Figure III-83**) en système 2D axisymétrique.

La simplification du système, par l'exploitation des symétries présentes dans la géométrie, permet de limiter le temps de calcul de chaque simulation. Elle se fait en mode transitoire en 2 dimensions, axisymétrique, sur un quadrant de l'échantillon.

Dans cette simulation, l'unique paramètre ajustable est h_{RTC} , la conductance aux contacts entre le plot et les mors d'acier.

Dans un premier temps, la valeur de la RTC a été prise à $1.10^{-3} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$, soit une conductance h_{RTC} de $1000 \text{ W}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ [PAR-97], afin de simuler les refroidissements sous 2200 N.

La cartographie thermique dans le quadrant supérieur droit du plot initialement homogène à 140°C est représentée après 450 s sur la **Figure III-88**. Cette représentation permet d'observer qualitativement les gradients thermiques dans le plot, notamment que le gradient longitudinal (vers les mors d'acier) est plus fort.

Il est ensuite possible de suivre l'évolution temporelle de la température en des points précis durant le refroidissement (marqués par des croix sur la **Figure III-88**).

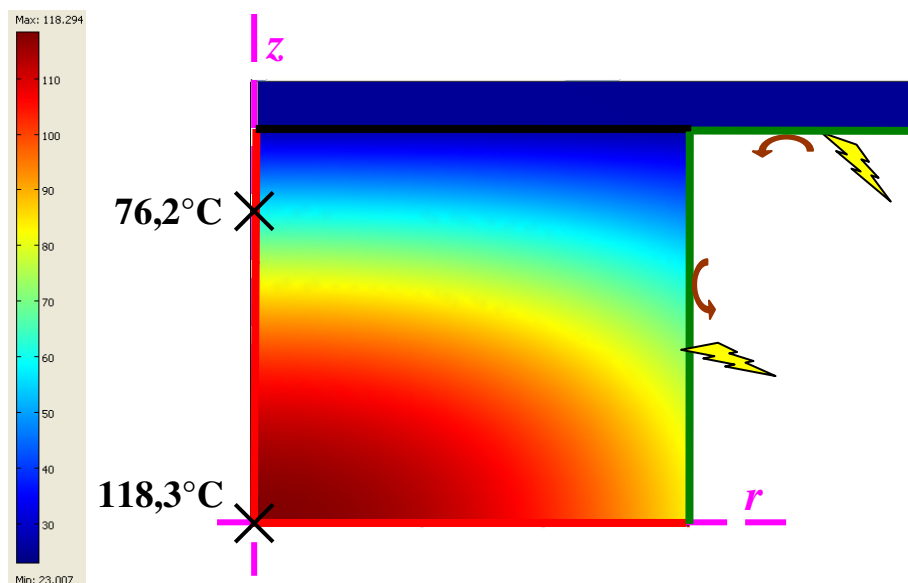


Figure III-88 – Cartographie thermique à $t = 450$ s d'un quadrant de plot initialement homogène à $T_i = 140^\circ\text{C}$ puis refroidi avec $h_{RTC} = 1000\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ au contact avec les mors.

L'évolution de la température simulée à cœur du plot et à 6 mm du **haut** est superposée, sur la Figure III-89a, aux résultats expérimentaux sur PP008 en deux positions : à cœur mesuré par un gros TC et à 6 mm du **haut** avec un TC fin. Une autre expérience, dont la température est mesurée avec des TC fins à cœur et à 6 mm du **haut**, est superposée à la simulation sur la Figure III-89b.

Les refroidissements expérimentaux suivis à cœur par un TC fin et un gros TC sont en bon accord avec la modélisation avec une conductance h_{RTC} de $1000\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Le choix du TC n'a donc pas d'influence.

De plus, le gradient longitudinal (entre le cœur et à 6 mm du **haut**) est conforme à la simulation, avec une conductance h_{RTC} de $1000\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

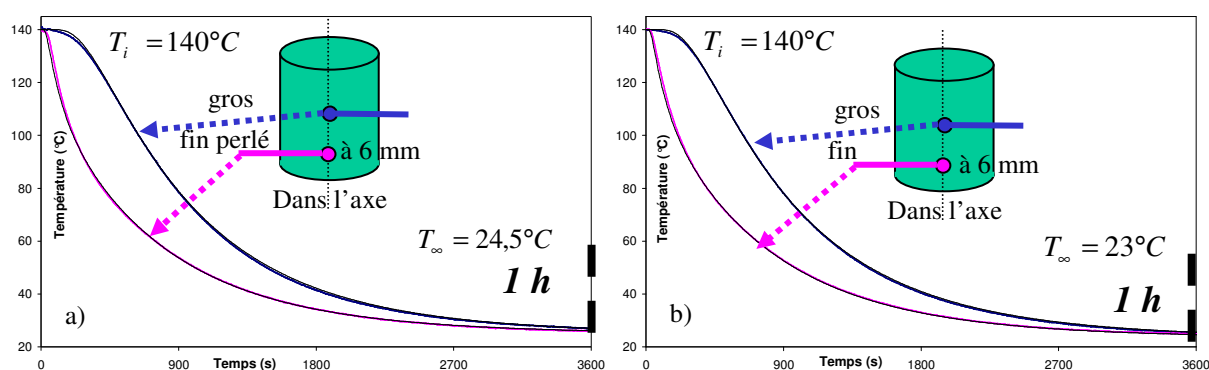


Figure III-89 – Suivi des refroidissements entre les mors sous 2200 N de plots de la formulation mature PP008 préalablement portés à une température homogène de 140°C . Comparaison avec les simulations, sans paramètre ajustable, à cœur et à 6 mm du haut. Expériences en traits épais et modélisations en traits fins.

Lors des deux expériences de refroidissements entre les mors sous 2200 N qui viennent d'être présentées, des TC fins ont également été placés à 6 mm du **bord** et à mi-hauteur afin de valider le gradient radial.

Dans un cas, le TC a été placé de manière radiale (dans le sens du flux de chaleur, **Figure III-90a**). Dans l'autre, il a été placé perpendiculairement au flux de chaleur, dans le sens longitudinal du plot (**Figure III-90b**). Même en essayant de mesurer de différentes manières le gradient radial (entre le cœur et à 6 mm du **bord**), il y a un écart en début de refroidissement qui varie entre 5 et 10°C. Il est légèrement mieux représenté en essayant de mesurer de manière différente, perpendiculairement au gradient de température, et en utilisant un TC perlé pour lequel la position de la mesure est plus précise. Le décalage de simulation du gradient thermique radial n'est pas lié au gradient de morphologie radial présent dans les cylindres de formulation PP008.

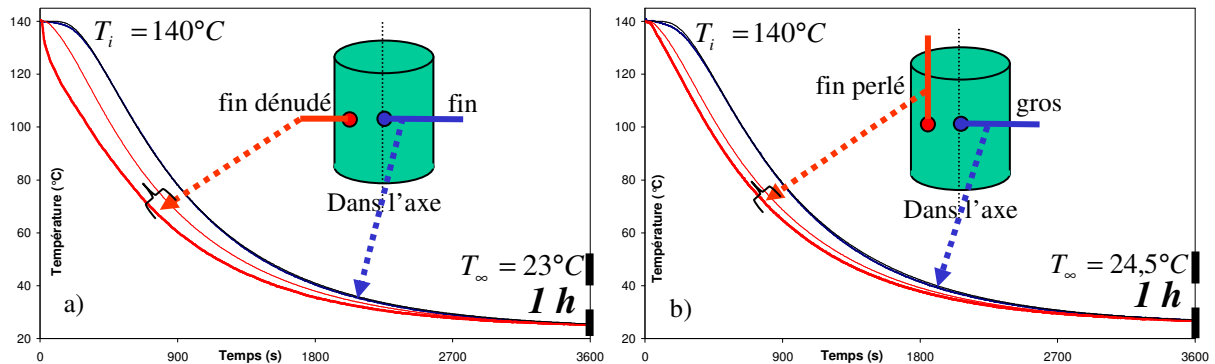


Figure III-90 – Suivi des refroidissements entre les mors sous 2200 N de plots de la formulation PP008 mature préalablement portés à une température homogène de 140°C. Comparaison avec les simulations, sans paramètre ajustable, à cœur et à 6 mm du bord. Expériences en traits épais et modélisations en traits fins.

Une valeur de la conductance h_{RTC} de $1000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ permet de bien simuler le contact entre le matériau et les mors d'acier. Le changement de la conductance, dans la gamme de 1000 à $10000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, est peu influant sur la simulation et ne permet pas d'améliorer la simulation, déjà très bonne, du refroidissement expérimental sous 2200 N. Le changement de conductance ne permet pas non plus de mieux simuler le refroidissement sous 4000 N (**Figure III-86**). Ainsi, il a été décidé de conserver la valeur de conductance h_{RTC} de $1000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

La partie relative aux propriétés thermophysiques des formulations élastomères polyuréthane a amené différents résultats.

Thermiquement, les formulations PP et Adilite VIII® ont un comportement très semblable. Dans les expériences de fatigue thermomécanique, il faudra donc aller chercher les explications d'éventuelles différences de comportement dans la capacité du matériau à limiter la génération de chaleur, non pas dans sa capacité à la dissiper.

Les propriétés thermophysiques, ainsi que les échanges thermiques, ont été validés par des refroidissements expérimentaux dans l'air et entre les mors sous 2200 N et 4000 N, charges moyenne et maximale de l'essai de fatigue thermomécanique.

L'écart observé sur la simulation du gradient thermique radial n'est pas dû à la présence d'un gradient de morphologie dans les plots de la formulation PP.

La simulation des aspects thermiques du système de fatigue étant complète, il s'agira de simuler l'autoéchauffement observé lors des essais dynamiques en compression. Ces aspects seront étudiés dans la **Partie V.2**.

Conclusions du chapitre III

Les deux formulations polyuréthane segmenté, PP et Adilithe VIII[®], ont été caractérisées et comparées selon différents points de vue : structural et morphologique, mécanique statique (traction et compression) et thermophysique.

Les matériaux de la formulation PP sont réticulés en phase souple et sont constitués de 35% de SR, répartis en une partie dissoute dans la matrice souple, une partie sous forme de nodules amorphes avec une distance caractéristique entre nodules de 100 Å environ, et le reste sous forme de lamelles organisées elles-mêmes structurées sous forme de sphérolites avec une distance caractéristique de 200 Å environ.

Alors que les plaques d'épaisseur 2 mm sont homogènes, il existe un gradient de morphologie radial dans les cylindres de diamètre 39 mm. Il est très probablement lié au gradient thermique radial lors de la mise en œuvre, dû à l'exothermie de réaction dans le moule, qui porte le matériau à environ 160°C à cœur lors de la mise en œuvre.

Le bord du cylindre a une morphologie similaire à la plaque, ces deux géométries étant coulées au contact avec les parois des moules à 130°C. Par contre, une plaque coulée dans un moule à 160°C ne constitue pas un assez bon modèle du cœur d'un jonc coulé dans un moule à 130°C. L'hypothèse avancée est que, même si les 2 matériaux ont été portés à une température d'environ 160°C, le temps que le matériau a passé à cette température **au moment de la synthèse** est très différent et serait à l'origine de ces différences morphologiques radiales dans les cylindres. Cette exothermie a eu pour conséquence de former à cœur, par rapport au bord ou à une plaque, plus de nodules et moins de sphérolites avec des lamelles organisées.

L'Adilithe VIII[®] est une formulation non réticulée montrant une bonne séparation de phase et un module élevé au plateau caoutchoutique. La phase souple est très pure et les domaines rigides ont une organisation cristalline bien définie.

La plaque d'Adilithe VIII[®] est représentative de l'ensemble du jonc. Il n'y a pas de gradient radial de morphologie dans les cylindres, car une partie des réactions chimiques de formation de groupements uréthane a lieu dans le réacteur. La matière a une température homogène quand elle est coulée dans les moules. Les SR de la formulation Adilithe VIII[®], moins nombreux que dans la formulation PP mais de longueur quasi-uniforme, ne s'organisent que selon une seule morphologie, avec une distance caractéristique de 85 Å. La microscopie n'a pas permis de conclure à la structuration des SR sous forme de lamelles ou sous forme de nodules dans le matériau.

Les comportements mécaniques des formulations sont très différents. En raison de sa phase souple réticulée chimiquement, PP a un comportement viscoélastique et met en évidence un effet Müllins très clair. Par contre, Adilithé VIII[®] a une phase souple linéaire qui, au-delà d'une certaine contrainte, environ 5 kN, lui donne un comportement viscoélastoplastique. Ce comportement limite la gamme d'utilisation en contrainte de ce matériau, en statique comme en dynamique. La formulation Adilithé VIII[®] a un module plus élevé que PP, car même si elle possède moins de SR, la nature de ceux-ci mène à des domaines rigides mieux organisés qui apportent plus de rigidité au matériau.

Les deux formulations PP et Adilithé VIII[®] ont des propriétés thermophysiques très proches. D'éventuelles différences de comportement lors de l'essai de fatigue thermomécanique ne seront donc pas liées à la capacité du matériau à dissiper la chaleur. Le formulateur de PU doit donc privilégier la limitation de la génération de chaleur pour les applications en fatigue thermomécanique.

Nous avons modélisé avec un bon accord avec l'expérience et sans paramètre ajustable les refroidissements dans l'air d'échantillons de différentes dimensions. La prise en compte d'une résistance thermique de contact entre les surfaces planes des plots et les mors en acier a permis de modéliser également les refroidissements d'échantillons entre les mors de fatigue sous 2200N.

La simulation de l'autoéchauffement observé lors des essais dynamiques en compression fera l'objet de la **Partie V.2**.

Le **Chapitre** suivant a pour objectif d'étudier les évolutions morphologiques qui ont lieu pendant la période de *maturation* des formulations SPU.

Références bibliographiques du chapitre III

- [AFN-81] AFNOR. *Plastiques : Détermination des caractéristiques en compression*. NF T51-101, **1981**, 7 p.
- [AFN-81b] AFNOR. *Plastiques : Détermination des caractéristiques en traction*. NF T51-034, **1981**, 7 p.
- [AFN-84] AFNOR. *Caoutchoucs vulcanisés ou thermo-plastiques : Essais dynamiques - éq iso 2856*. NF T46-026, **1984**, 13 p.
- [ALI-07] ALI V, NEELKAMAL, HAQUE FZ, ZULFEQUAR M & HUSAIN M. *Preparation and characterization of polyether-based polyurethane dolomite composite*. J. Appl. Polym. Sci., **2007**, Vol. 103, pp. 2337-2342.
- [ANE-03] ANEJA A & WILKES GL. *A systematic series of 'model' PTMO based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy*. Polymer, **2003**, Vol. 44, pp. 7221-7228.
- [BAL-86] BALAGEAS D. *Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash*. R 2955, Technique de l'Ingénieur, Traité Mesures et Contrôle, **1986**, 9 p.
- [BAR-72] BARDON JP. *Introduction à l'étude des résistances thermiques de contact*. Revue Générale de Thermique. Vol. 11. n°125, **1972**, 429-447 pp.
- [BAR-87] BARIKANI M & HEPBURN C. *The relative thermal stability of polyurethane elastomers : effect of diisocyanate structure*. Cell. Polym., **1987**, Vol. 6, pp. 41-54.
- [BEA-94] BEAUCAGE G & SCHAEFER DW. *Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach*. J. Non-Cryst. Solids, **1994**, Vol. 172-174, pp. 797-805.
- [BEJ-04] BEJAN A. *Convection Heat Transfer*. 3rd edition. Wiley, **2004**, 214-223 pp.
- [BOU-03] BOUASSE H & CARRIERE Z. *Sur les courbes de traction du caoutchouc vulcanisé*. Faculté des Sciences de Toulouse, **1903**, Vol. 5, pp. 257-283.
- [CAI-07] CAI D & SONG M. *Water-based polyurethane filled with multi-walled carbon nanotubes prepared by a colloidal-physics method*. Macromol. Chem. Phys., **2007**, Vol. 208, pp. 1183-1189.
- [CHE-07] CHEN J, ZHOU Y, NAN Q, SUN Y, YE X & WANG Z. *Synthesis, characterization and infrared emissivity study of polyurethane/TiO₂ nanocomposites*. Appl. Surf. Sci., **2007**, Vol. 253, pp. 9154-9158.
- [CHR-05] CHRISTENSON EM, ANDERSON JM, HILTNER A & BAER E. *Relationship between nanoscale deformation processes and elastic behavior of polyurethane elastomers*. Polymer, **2005**, Vol. 46, pp. 11744-11754.
- [CHU-92] CHU B, GAO T, LI YJ, WANG J, DESPER CR & BYRNE CA. *Microphase separation kinetics in segmented polyurethanes: effects of soft segment length and structure*. Macromolecules, **1992**, Vol. 25, pp. 5724-5729.
- [CUV-91] CUVÉ L, PASCAULT JP, BOITEUX G & SEYTRE G. *Synthesis and properties of polyurethanes based on polyolefine: 1. Rigid polyurethanes and amorphous segmented polyurethanes prepared in polar solvents under homogeneous conditions*. Polymer, **1991**, Vol. 32, pp. 343-352.
- [CUV-92] CUVÉ L, PASCAULT JP & BOITEUX G. *Synthesis and properties of polyurethanes based on polyolefin: 2. Semicrystalline segmented polyurethanes prepared under heterogeneous or homogeneous synthesis conditions*. Polymer, **1992**, Vol. 33, pp. 3957-3967.
- [DAS-94] DASHORA P. *A study of variation of thermal conductivity of elastomers with temperature*. Phys. Scripta, **1994**, Vol. 49, pp. 611-614.
- [DEL-00] DELAUNAY D, LE BOT P, FULCHIRON R, LUYE JF & REGNIER G. *Nature of contact between polymer and mold in injection molding. Part I: Influence of a non-perfect thermal contact*. Polym. Eng. Sci., **2000**, Vol. 40, pp. 1682-1691.
- [DIC-97] DICKIE BD. *Investigation of an engineering thermoplastic polyurethane by MDSC*. Thermochim. Acta, **1997**, Vol. 304/305, pp. 347-352.
- [DIN-83] DEUTSCHE NORM. *Prüfung von Kautschuk und Elastomeren : Bestimmung der visko-elastischen Eigenschaften von Elastomeren bei erzwungenen Schwingungen ausserhalb der Resonanz*. DIN 53 513, **1983**, 8 p.
- [DOR-04] DORFMANN A & OGDEN RW. *A constitutive model for the Müllins effect with permanent set in particle-reinforced rubber*. International Journal of Solids and Structures, **2004**, Vol. 41, pp. 1855-1878.
- [DeT-06] DE TOMMASI D, PUGLISI G & SACCOMANDI G. *A micromechanics-based model for the Müllins effect*. Journal of Rheology, **2006**, Vol. 50, pp. 495-512.

- [FIN-04] FINNIGAN B, MARTIN D, HALLEY P, TRUSS R & CAMPBELL K. *Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates*. Polymer, **2004**, Vol. 45, pp. 2249-2260.
- [FIN-05b] FINNIGAN B, JACK K, CAMPBELL K, HALLEY P, TRUSS R, CASEY P, COOKSON D, KING S & MARTIN D. *Segmented polyurethane nanocomposites: Impact of controlled particle size nanofillers on the morphological response to uniaxial deformation*. Macromolecules, **2005**, Vol. 38, pp. 7386-7396.
- [GLA-82] GLATTER O & KRATKY O. *Small angle X-ray scattering*. London, New York. Academic Press, **1982**, 435 p.
- [HAN-97] HANDS D. *The thermal transport properties of polymers*. Rubb. Chem. Technol., **1977**, Vol. 50, pp. 480-522.
- [HAR-90] HARRIS RF, JOSEPH MD, DAVIDSON C, DEPORTER CD & DAIS VA. *Polyurethane elastomers based on molecular weight advanced poly(ethylene ether carbonate) diols. I. Effects of variations in hard segment concentration*. J. Appl. Polym. Sci., **1990**, Vol. 41, pp. 509-525.
- [HU-05] HU J, YANG Z, YEUNG L, Ji F & LIU Y. *Crosslinked polyurethanes with shape memory properties*. Polym. Int., **2005**, Vol. 54, pp. 854-859.
- [IND-05] INDUKURI KK & LESSER AJ. *Comparative deformational characteristics of poly(styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene) thermoplastic elastomers and cross-linked natural rubber*. Polymer, **2005**, Vol. 46, pp. 7218-7229.
- [KAZ-89a] KAZMIERCZAK ME, FORNES RE, BUCHANAN DR & GILBERT RD. *Investigations of a series of PPDI-based polyurethane block copolymers. I. General morphology*. J. Polym. Sci. Pol. Phys., **1989**, Vol. 27, pp. 2173-2187.
- [KOB-92] KOBERSTEIN JT, GALAMBOS AF & LEUNG LM. *Compression-molded polyurethane block copolymers. I. Microdomain morphology and thermomechanical properties*. Macromolecules, **1992**, Vol. 25, pp. 6195-6204.
- [LAI-04] LAITY PR, TAYLOR JE, WONG SS, KHUNKAMCHOO P, NORRIS K, CABLE M, ANDREWS GT, JOHNSON AF & CAMERON RE. *A review of small-angle scattering models for random segmented poly(ether-urethane) copolymers*. Polymer, **2004**, Vol. 45, pp. 7273-7291.
- [LAI-06] LAITY PR, TAYLOR JE, WONG SS, KHUNKAMCHOO P, CABLE M, ANDREWS GT, JOHNSON AF & CAMERON RE. *Morphological behaviour of thermoplastic polyurethanes during repeated deformation*. Macromol. Mater. Eng., **2006**, Vol. 291, pp. 301-324.
- [LEB-98] LEBOT P. *Comportement thermique des semi-cristallins injectés : Application à la prédiction de retraits*. Thèse de Doctorat. Nantes : Université de Nantes, **1998**, 200 p.
- [LEU-86] LEUNG LM & KOBERSTEIN JT. *DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers*. Macromolecules, **1986**, Vol. 19, pp. 706-713.
- [MAR-02] MARCKMANN G, VERRON E, GORNET L, CHAGNON G, CHARRIER P & FORT P. *A theory of network alteration for the Mullins effect*. J. Mech. Phys. Solids, **2002**, Vol. 50, pp. 2011-2028.
- [MOO-40] MOONEY M. *A theory of large elastic deformation*. J. Appl. Phys., **1940**, Vol. 11, pp. 582-592.
- [MUL-47] MULLINS L. *Effect of stretching on the properties of rubber*. J. Rubber Res., **1947**, Vol. 16, p. 275-289.
- [MUL-49] MULLINS L. *Permanent set in vulcanized rubber*. India Rubber World, **1949**, Vol. 120, p. 63-66.
- [MUL-57] MULLINS L & TOBIN NR. *Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers*. Rubber Chem. Technol., **1957**, Vol. 30, p. 551-571.
- [MUL-69] MULLINS L. *Softening of rubber by deformation*. Rubber Chem. Technol., **1969**, Vol. 42, pp. 339-362.
- [NAB-96] NABETH B, CORNIGLION I & PASCAULT JP. *Influence of the composition on the glass transition temperature of polyurethane and polyurethane acrylate networks*. J. Polym. Sci. Pol. Phys., **1996**, Vol. 34, pp. 401-417.
- [NAR-97] NARH KA & SRIDHAR L. *Measurements and modeling of thermal contact resistance at a plastic metal interface*. ANTEC Toronto, **1997**, pp. 2273-2277.
- [PAR-97] PARIHAR SK & WRIGHT NT. *Thermal contact resistance at elastomer to metal interfaces*. Int. Commun. Heat Mass, **1997**, Vol. 24, pp. 1083-1092.
- [PET-98] PETROVIC ZS, JAVNI I & DIVJAKOVIC V. *Structure and physical properties of segmented polyurethane elastomers containing chemical crosslinks in the hard segment*. J. Polym. Sci. Pol. Phys., **1998**, Vol. 36, pp. 221-235.
- [PRI-03] PRISACARIU C, OLLEY RH, CARACULACU AA, BASSETT DC & MARTIN C. *The effect of hard segment ordering in copolyurethane elastomers obtained by using simultaneously two types of diisocyanates*. Polymer, **2003**, Vol. 44, pp. 5407-5421.
- [PYD-03] PYDA M & WUNDERLICH B. *Heat capacities of high polymers*. In: *Polymer Handbook*. . 4th Ed, New Jersey : Wiley, **2003**, 165-212 pp.

- [QI-05] QI HJ & BOYCE MC. *Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes*. Mech. Mater., **2005**, Vol. 37, pp. 817-839.
- [QUI-98] QUILLIET S. *Transferts thermiques à l'interface polymère-métal dans le procédé d'injection des thermoplastiques*. Thèse de Doctorat. Nantes : Université de Nantes, **1998**, 220 p.
- [RAZ-07] RAZZAQ MY, ANHALT M, FRORMANN L & WEIDENFELLER B. *Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers*. Mater. Sci. Eng. A-Struct., **2007**, Vol. 444, pp. 227-235.
- [RYA-91] RYAN AJ, WILLKOMM WR, BERGSTROM TB, MACOSKO CW, KOBERSTEIN JT, YU CC & RUSSELL TP. *Dynamics of (micro)separation during fast, bulk copolymerization : some synchrotron SAXS experiments*. Macromolecules, **1991**, Vol. 24, pp. 2883-2889.
- [RYA-97] RYAN AJ, STANFORD JL, BRAS W & NYE TMW. *A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene*. Polymer, **1997**, Vol. 38, pp. 759-768.
- [SAI-01] SAIANI A, DAUNCH WA, VERBEKE H, LEENSLAG JW & HIGGINS JS. *Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 1. Thermodynamic investigation*. Macromolecules, **2001**, Vol. 34, pp. 9059-9068.
- [SAI-04] SAIANI A, ROCHAS C, EECKHAUT G, DAUNCH WA, LEENSLAG JW & HIGGINS JS. *Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 2. Structural investigation*. Macromolecules, **2004**, Vol. 37, pp. 1411-1421.
- [SAI-07] SAIANI A, NOVAK A, RODIER L, EECKHAUT G, LEENSLAG JW & HIGGINS JS. *Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane: effect of annealing temperature*. Macromolecules, **2007**, Vol. 40, pp. 7252-7262.
- [SEY-73] SEYMOUR RW & COOPER SL. *Thermal analysis of polyurethane block polymers*. Macromolecules, **1973**, Vol. 6, pp. 48-53.
- [SIN-96] SINGH A. *p-phenylene diisocyanate based polyurethane elastomers*. Advances in Urethane Science and Technology, **1996**, Vol. 13, pp. 112-139.
- [SON-08] SONNENSCHNEIN M, WENDT BL, SCHROCK AK, SONNEY JM & RYAN AJ. *The relationship between polyurethane foam microstructure and foam aging*. Polymer, **2008**, Vol. 49, pp. 934-942.
- [SPA-90] SPATHIS G, KONTOU E, KEFALAS V, APEKIS L, CHRISTODOULIDES C, PISSIS P, OLLIVON M & QUINQUENET S. *Relaxation phenomena and morphology of polyurethane block copolymers*. J. Macromol. Sci. Phys., **1990**, Vol. B29, pp. 31-48.
- [SRI-00] SRIDHAR L & NARH KA. *Finite size gap effects on the modeling of thermal contact conductance at polymer-mold wall interface in injection molding*. J. Appl. Polym. Sci., **2000**, Vol. 75, pp. 1776-1782.
- [THO-89] THOMPSON EV. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Thermal Properties*. New York. J. Wiley & Sons, **1989**, 711-747 pp.
- [TOC-02] TOCHA E, JANIK H, DEBOWSKI M & VANCOSO GJ. *Morphology of polyurethanes revisited by complementary AFM and TEM*. J. Macromol. Sci. B, **2002**, Vol. 41, pp. 1291-1304.
- [TON-99] TONELLI C, TROMBETTA T & MACCONE P. *Synthesis and physical characterization of model hard segments based on diphenyl methane diisocyanate and hydroquinone bis(2-hydroxyethyl) ether*. J. Polym. Sci. Pol. Chem., **1999**, Vol. 37, pp. 1473-1487.
- [UNA-08] UNAL S, OZTURK G, SISSON K & LONG TE. *Poly(caprolactone) containing highly branched segmented poly(ester urethane)s via A2 with oligomeric B3 polymerization*. J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed., **2008**, Vol. 46, pp. 6285-6295.
- [VON-82] VONK CG. *Synthetic polymers in solid state*. In : O. Glatter & O. Kratky. *Small angle X-ray scattering*. London. Academic Press, **1982**, 433-466 pp.
- [YAN-06] YANG ZH, HU JL, LIU YQ & YEUNG LP. *The study of crosslinked shape memory polyurethanes*. Mater. Chem. Phys., **2006**, Vol. 98, pp. 368-372.
- [YEH-03] YEH F, HSIAO BS, SAUER BB, MICHEL S & SIESLER HW. *In-situ studies of structure development during deformation of a segmented poly(urethane-urea) elastomer*. Macromolecules, **2003**, Vol. 36, pp. 1940-1954.

Chapitre IV ÉTUDE DE LA MATURATION DE LA FORMULATION PP

Après la coulée du matériau et sa post-cuisson, les propriétés des matériaux polyuréthane varient dans le temps. C'est ce phénomène d'évolution des propriétés au travers d'une évolution de la structure du PU qui est appelé « mûrissement », « vieillissement » ou encore maturation. Pendant cette période, qui peut durer des semaines, le matériau tend vers un état stable.

Après quelques rappels bibliographiques concernant ce phénomène et ses causes possibles, la structure et les propriétés des matériaux de la formulation PP seront suivies au cours du temps. Les deux géométries seront étudiées. La plaque est suivie par DSC, DMA et traction cyclique. Pour le plot, les outils de suivi sont la DMA et l'essai de fatigue thermomécanique standard.

	Pages
IV.1 Rappels bibliographiques sur l'évolution des structures et des propriétés des PU avec le temps	160
IV.2 Suivi de la maturation d'une formulation PP.....	164
IV.2.1 Évolutions de la microstructure et conséquences sur les propriétés d'une plaque.....	164
IV.2.2 Évolutions structurales et du comportement en fatigue d'un plot	169
Conclusions du chapitre IV	172
Références bibliographiques du chapitre IV	173

IV.1 Rappels bibliographiques sur l'évolution des structures et des propriétés des PU avec le temps

L'étude la maturation consiste à déterminer :

- les phénomènes ayant lieu à température ambiante, sans effet mécanique, qui font évoluer la structure. Ces évolutions sont-elles chimiques et/ou physiques ?
- les outils permettant de tracer les évolutions de la structure, que ce soit par analyse de la morphologie ou par suivi des propriétés mécaniques statiques et dynamiques.

Il est nécessaire de différencier le « vieillissement » artificiel dans un milieu humide [MAR-01], sous haute température [SON-08] ou sous rayonnement UV [LUD-08], de la maturation qui met en jeu des changements physiques et/ou chimiques dans le matériau, et ceci sous des conditions normales de température et de pression.

Les modifications les plus importantes sont observées en utilisant l'essai de fatigue cyclique en compression comme révélateur des évolutions de la structure [CHO-97]. Le PU de cette formulation tient 15 minutes en fatigue (sous 8200N) une semaine après sa synthèse, 20 minutes après 3 semaines et environ 45 minutes après 2 mois de « mûrissement ». Angèle Chomard a ensuite cherché à relier ces évolutions de propriétés mécaniques à des évolutions de structures.

De légères modifications sont notées en DMA et DSC : une légère augmentation de E' en DMA et une T_{gSS} plus basse en DSC et DMA. La baisse de T_{gSS} indique une amélioration de la séparation de phase. Les mesures DSC montrent d'autre part que la maturation provoque, dans le cas d'une formulation linéaire, une disparition du pic de fusion entre 150 et 175°C et une augmentation de l'intensité de la transition située entre 60 et 110°C. Cet endotherme situé environ 30°C au dessus de la température ambiante est attribué à un pic de « recuit à la température ambiante », son origine étant associée à un ordre à très faible distance des SR. [BAR-87]

Sur les formulations Adilith VI[®] mises au point chez Mérylithe (PCL/MDI/HQEE), Henri Sautel [SAU-06] a observé de fortes variations du comportement en fatigue (4 kN, $R=0,1$ et 20 Hz) au cours de la maturation. Une semaine après la mise en œuvre et la cuisson, le matériau s'échauffe jusqu'à atteindre 200°C en 15 minutes sans se stabiliser. Une stabilisation thermique est obtenue à 160°C après 3 semaines, 140°C après 6 semaines et 120°C après 12 semaines.

La « stabilisation » du matériau est la preuve que des changements structuraux ont eu lieu. Angèle Chomard [CHO-97] attribue ces évolutions de propriétés à des réarrangements physiques : une éventuelle réorganisation de la phase rigide vers un état plus ordonné permet cette « stabilisation ».

Industriellement, la connaissance de ce temps de stabilisation est un enjeu important pour définir un temps de stockage minimum du matériau qui permette de garantir ses propriétés statiques et dynamiques.

L'intervention de la chimie peut également être mise en avant. En effet, les polyuréthanes sont obtenus suite au mélange de systèmes réactifs, avec généralement un faible excès de fonctions isocyanate. Ces fonctions résiduelles peuvent avoir un rôle non négligeable sur les propriétés mécaniques du matériau. Par exemple, *Prisacariu et al.* [PRI-00] ont synthétisé un SPU (PEA₂₀₀₀-DBDI-DEG) avec un index global $[NCO]/[OH] = 1,10$, afin d'étudier l'influence de la chimie sur la maturation des matériaux polyuréthane. Cette maturation a lieu dans l'atmosphère à 22°C et 50% d'humidité relative.

Rappelons que les fonctions isocyanate libres peuvent réagir avec des liaisons uréthane pour former des groupements allophanate. Cette réaction est lente et n'est donc pas compétitive aux temps courts de maturation.

Les fonctions isocyanate libres peuvent également réagir avec des molécules d'eau provenant de l'air ambiant pour former des groupements amine (avec dégagement de CO₂, **Figure IV-1**). Ensuite, le groupement amine formé peut réagir avec une fonction isocyanate proche afin de créer un pont urée. Cette réaction avec l'humidité est rapide, mais toutefois limitée par la diffusion des molécules d'eau au cœur du matériau.

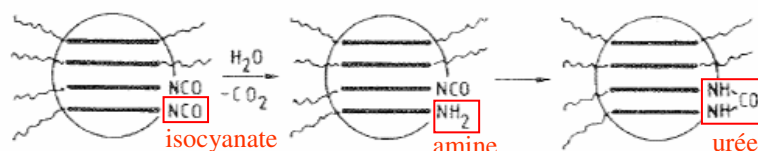


Figure IV-1 – Représentation schématique d'un domaine rigide et de la ségrégation des groupements de fin de chaînes [PRI-00]

La **cinétique de maturation** a été suivie par *Prisacariu et al.* [PRI-00] pour des plaques de différentes épaisseurs (**Figure IV-2**). L'indicateur est la contrainte à 300% de déformation en traction ($\sigma_{300\%}$). Pour tous les échantillons conservés dans l'air atmosphérique, une augmentation de la contrainte est observée lors de la maturation, en supposant que le durcissement du matériau est dû à la cinétique de formation de groupes urée, en bordure des domaines rigides, par réaction des NCO libres avec l'humidité de l'air.

Le temps de maturation est d'environ 25 jours pour une plaque d'épaisseur 2 mm. L'extrapolation pour une plaque infiniment fine permet d'estimer le temps de maturation à 12 jours.

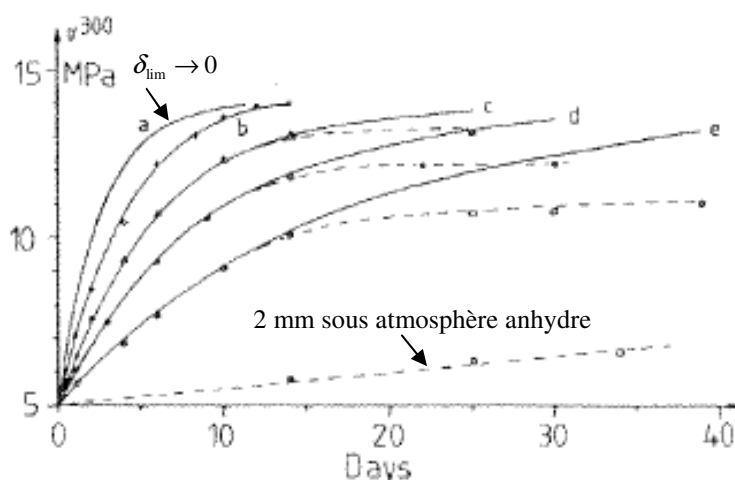


Figure IV-2 – Évolution de la contrainte à 300% de déformation lors de la maturation (22°C, 50% HR) pour des échantillons de différentes épaisseurs. Expériences (pointillés) : (+) 1mm, (▲) 2 mm, (●) 4 mm et (○) 6 mm.

Calculs (traits pleins) : a) extrapolé pour une épaisseur infiniment fine, b) 1mm, c) 2 mm, d) 4 mm et e) 6 mm.

(▶) Expérience pour une plaque d'épaisseur 2 mm en atmosphère anhydre [PRI-00]

La **cinétique de consommation des fonctions NCO libres** a été suivie par l'absorbance du groupe NCO en IR à 2290 cm^{-1} sur des films de $20\text{ }\mu\text{m}$ (Tableau IV-1). Les échantillons sont volontairement fins afin d'éliminer la cinétique de diffusion d'eau. La colonne 'Maturation' correspond au pourcentage de l'augmentation du module $\sigma_{300\%}$ au cours de la maturation. La consommation des fonctions NCO est représentée en pourcentage de la perte d'intensité de l'absorbance du groupe NCO en IR à 2290 cm^{-1} .

La disparition du pic NCO suit parfaitement l'évolution de $\sigma_{300\%}$. Pour ce film extrêmement fin, 98,5% des fonctions NCO ont été consommées après 12 jours de maturation.

Tableau IV-1 – Evolution calculée de la contrainte à 300% de déformation (en pourcentage de la maturation) pour un échantillon de PU virtuellement d'épaisseur infiniment faible et de la consommation des fonctions NCO libres dans l'échantillon d'épaisseur $20\text{ }\mu\text{m}$ [PRI-00].

Time, [Days]	Maturation, [%]	NCO _{cons} , [%]	Difference, $\Delta(a - b)$
0.5	17.10	16.05	1.05
1.	31.28	29.53	1.75
2.	52.77	50.34	2.43
4	77.70	75.34	2.36
8	95.04	93.92	1.12
12	98.90	98.50	0.40
16	99.77	99.63	0.14
32	100.0	99.90	0.01

La cinétique d'absorption de l'eau dans le polymère a été suivie par des expériences de prise de masse (Figure IV-3) d'un échantillon d'épaisseur 2 mm déjà mature et déshydraté puis mis sous atmosphère contrôlée (50%HR et 25°C, comme pour le suivi de la maturation).

Il s'avère qu'une plaque d'épaisseur 2 mm absorbe plus d'eau que nécessaire pour consommer l'excès initial en NCO, et ce en 1 jour, alors que le processus de maturation de ces films nécessite 15 jours. Il faut donc invoquer un autre phénomène, en l'occurrence la nécessité de désorber le CO_2 produit par la réaction $\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}$. Les PUs peuvent en effet absorber des quantités non négligeables de CO_2 , et les cinétiques de désorption sont loin d'être triviales.

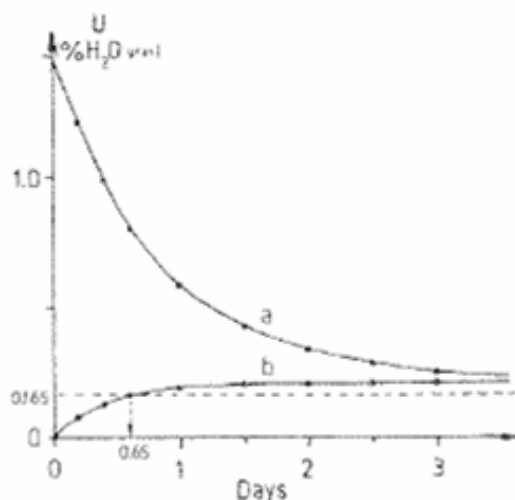


Figure IV-3 – a) Désorption d'une plaque de 2 mm précédemment immergée dans l'eau ; b) Absorption de la plaque déshydratée ; (pointillés) Niveau théorique nécessaire afin de consommer les 10% de NCO libres [PRI-00]

Après avoir été soumises à différentes pressions de CO₂ en tubes scellés, les plaques de PU ont absorbé des quantités variables de ce gaz. La **cinétique de désorption des molécules de CO₂** a ensuite été suivie par gravimétrie sur des films d'épaisseur 2 mm (Figure IV-4). La cinétique de diffusion de ce gaz à travers le polymère est très lente, et, curieusement, dépend en outre de la concentration initiale en CO₂ : plus celle-ci est grande, plus la désorption est rapide ; mais elle est de toute façon infiniment plus lente que la désorption d'eau.

En résumé, la prise d'eau se fait en 1 jour. L'eau diffuse ensuite pour réagir avec les NCO libres. Finalement, le CO₂ formé doit ressortir pour être quantifié. Il faut au moins 4 semaines pour diffuser totalement le CO₂ désorbé du film d'épaisseur 2 mm. La désorption du CO₂ est donc comparable en temps à la maturation du matériau suivie avec $\sigma_{300\%}$, comme le montre la Figure IV-4.

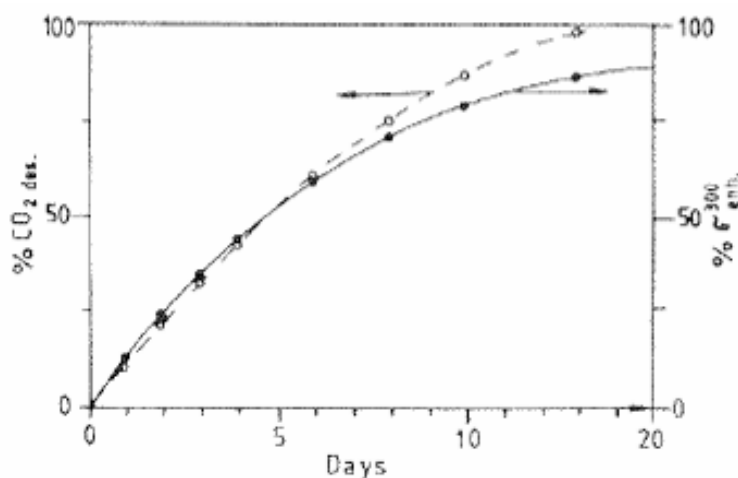


Figure IV-4 – Comparaison entre le taux de CO₂ désorbé (○) et la contrainte à 300% de déformation (●) lors de la maturation d'une plaque d'épaisseur 2 mm [PRI-00]

L'influence de l'épaisseur des échantillons sur les propriétés mécaniques a été étudiée en utilisant comme indicateur la contrainte à 300% de déformation en traction ($\sigma_{300\%}$) (Figure IV-2). Le temps de maturation augmente avec l'épaisseur parce que ce temps est lié au temps pour les molécules d'eau et de CO₂ de diffuser dans et hors de l'échantillon.

En l'absence d'eau, le module augmente tout de même, par formation de groupements allophanate (Figure IV-2).

Pour des échantillons de plus en plus épais, la production initialement non compétitive de fonctions allophanate par réaction d'un groupement NCO libre avec une fonction uréthane voisine prend une importance de plus en plus grande puisqu'en parallèle la production d'urée ralentit. Cette réaction limite le module final du matériau. En effet, un groupement urée amène une réticulation chimique ainsi que des réticulations physiques (liaisons hydrogène, tridimensionnelles) plus fortes et plus nombreuses que la simple ramification amenée par un groupement allophanate.

Si ce phénomène est très bien connu dans le monde des fabricants et utilisateurs de PUs, il existe néanmoins très peu d'études sur le sujet de la maturation des matériaux polyuréthane. Notre étude a pour but de caractériser les modifications structurales puis les conséquences sur les propriétés de la maturation au stockage de deux types d'échantillons : des plaques d'épaisseur 2 mm et des cylindres de diamètre 39 mm.

IV.2 Suivi de la maturation d'une formulation PP

IV.2.1 Évolutions de la microstructure et conséquences sur les propriétés d'une plaque

Différentes techniques (DSC, DMA, traction cyclique et SAXS) ont été utilisées afin de suivre la maturation (de 0,5 à 23 semaines à 22°C et 50% d'humidité relative immédiatement après la réaction de 15 h à 130°C directement après la coulée dans des moules à 130°C) de la structure et ses effets sur les propriétés mécaniques des plaques de 2 mm d'épaisseur de la formulation PP008 (35% SR).

Mécaniquement, une augmentation progressive jusqu'à 15% du module sécant à 100% de déformation $E_{100\%}$ est observée (Figure IV-5 et Tableau IV-2). La matière était, lors de la synthèse, mélangée à 120°C et coulée dans des moules préchauffés à 130°C. Après une exothermie de quelques degrés, les matériaux ont directement subi une isotherme de 15h à 130°C. Quelles modifications structurales peuvent justifier cette augmentation de module ?

D'après toutes les techniques de caractérisation, la majorité des modifications ont lieu durant les 4 premières semaines après mise en œuvre et réaction.

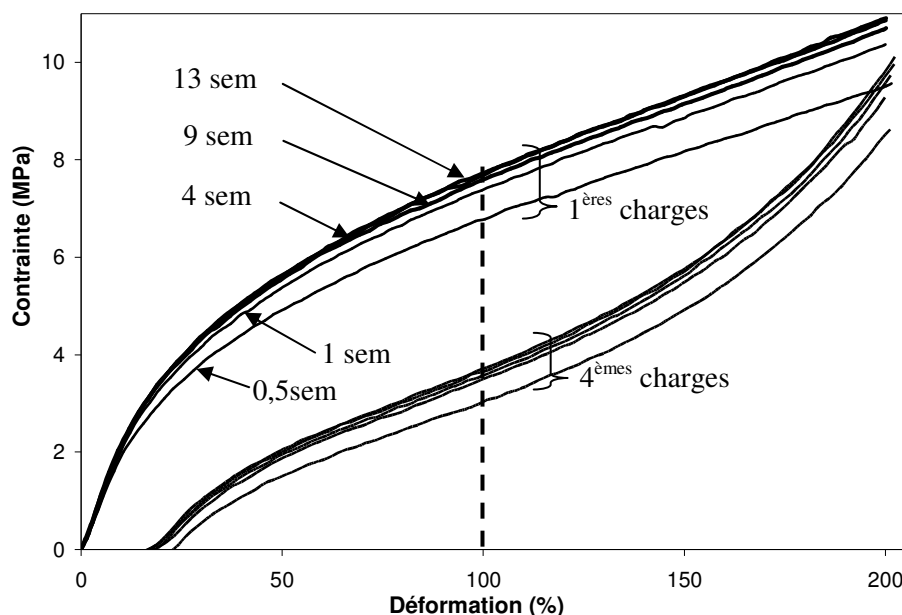


Figure IV-5 – Evolution de la courbe contrainte-déformation au 1^{er} et au 4^{ème} cycle au cours de la maturation de plaques de la formulation PP008 (entre 0,5 et 13 semaines) [300 mm/min]

Tableau IV-2 – Evolution des propriétés mécaniques lors des cycles de traction à 22°C au cours de la maturation (entre 0,5 et 18 semaines). Résultats de la 1ère et de la 4ème charge : charge à 300 mm/min de 0 à 200% de déformation ; décharge à 100 mm/min. * Déformation résiduelle instantanée après la 1ère décharge (**Figure III-58**).

Temps (semaines)	$E_{100\%}$ (MPa) 1 ^{ère} charge	$E_{100\%}$ (MPa) 4 ^{ème} charge	Déformation résiduelle instantanée* (%)	W'' (J) 1 ^{ère} charge	W'' (J) 4 ^{ème} charge	Contrainte à rupture (MPa _{±2})	Déformation à rupture (% _{±40%})
0,5	6,8	3,7	24	1,18	0,25	24	530
1	7,3	4,1	21	1,24	0,27	26	450
4	7,7	4,3	21	1,30	0,29	24	440
9	7,6	4,2	20	1,28	0,28	22	390
13	7,7	4,3	20	1,29	0,28	23	410
18	7,7	4,3	20	1,32	0,30	23	400

- organisation à l'échelle nanométrique

Les résultats de l'ajustement des diffractogrammes SAXS après 1 et 23 semaines de maturation par le modèle de *Beaucage* et la fonction d'autocorrélation 1-D sont présentés dans le **Tableau IV-3**. Aucun changement significatif des distances de corrélation des lamelles et des nodules n'est observé. Le rayon moyen des nodules R_g , ainsi que l'exposant P de la loi de *Porod* sont également inchangés. La maturation n'a pas d'effet sur les distances, la géométrie et les fractions volumiques des phases lamellaires et nodulaires.

Tableau IV-3 – Paramètres extraits du modèle de *Beaucage* pour des particules sphériques et de la fonction d'autocorrélation 1-D pour les lamelles pour les diffractogrammes SAXS d'une plaque d'épaisseur 2 mm de la formulation PP008 après 1 semaine et 23 semaines de maturation. Incertitude : 1 Å.

	R_g (Å)	d_2 (Å)	k	P
après 1 semaine	31	116	0,83	3,8
après 23 semaines	31	117	0,83	3,9

- matrice souple

L'évolution de l'amortissement mesuré en DMA est représentée sur la **Figure IV-7**. Les résultats sont reportés dans le **Tableau IV-5**. L'intensité et la température T_{α} du maximum d'intensité, associée à la transition vitreuse de la matrice souple, sont toutes les deux constantes. La T_{gSS} est également constante en DSC (**Figure IV-6** et **Tableau IV-4**).

Cela signifie que la pureté de la phase souple, qui contient probablement des SR dissous, n'est pas modifiée lors de la maturation et ne joue aucun rôle dans l'augmentation de module.

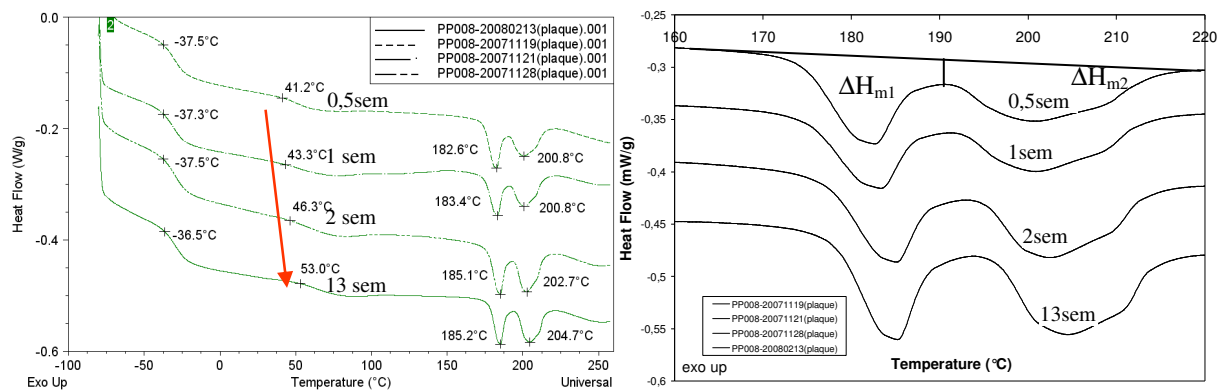


Figure IV-6 – Evolution des courbes DSC au cours de la maturation de plaques de la formulation PP008 (entre 0,5 et 13 semaines) (10 °C/min, 1^{er} passage)

Tableau IV-4 – Caractéristiques thermiques DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons de plaques de la formulation PP008 (130°C-1,06) : évolution au cours de la maturation.

Temps (semaines)	T _{gSR} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	ΔH _{m2} (J/g)	ΔH _{m1+2} (J/g)
0,5	41	183	201	4,1	4,8	8,9
1	43	183	201	4,2	4,6	8,8
2	46	185	203	4,2	5,4	9,6
13	53	185	205	4,3	5,9	10,2
18	52	185	205	4,4	5,8	10,2

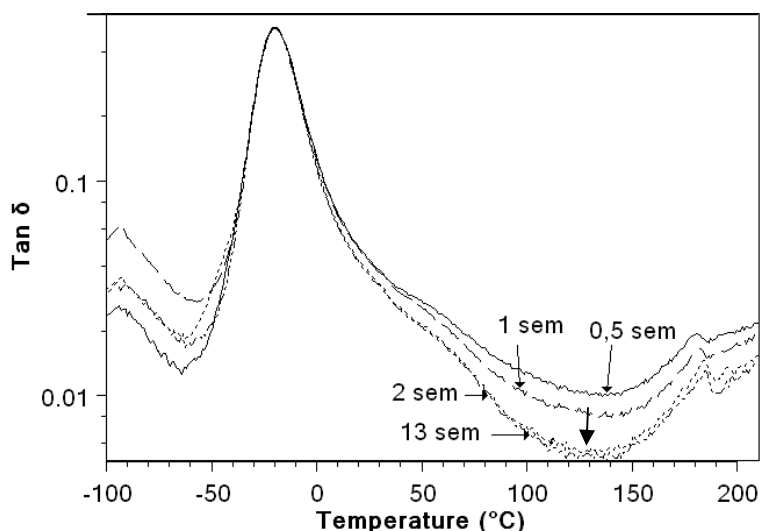


Figure IV-7 – Evolution de l'amortissement en DMA au cours de la maturation de plaques de la formulation PP008 (entre 0,5 et 13 semaines) (3 °C/min, 1 Hz, 0,1% de déformation)

Tableau IV-5 – Caractéristiques DMA extraites à 22°C et 140°C (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d'échantillons de plaques de la formulation PP008 (130°C-1,06) au cours de la maturation. T'r est mesuré au point d'inflexion du module E'.

Temps (semaines)	T'r (°C)	22°C		140°C	
		E' (MPa)	tan δ	E' (MPa)	tan δ
0,5	51	44	0,046	38	0,010
1	56	44	0,045	40	0,008
2	61	46	0,040	41	0,006
4	63	47	0,040	43	0,005
9	64	47	0,039	43	0,005
13	63	47	0,040	43	0,005

- principales modifications

La température de transition vitreuse des nodules amorphes T_{gSR} augmente de 41 à 52°C (Figure IV-6). La température de la transition mécanique associée T'r mène à une perte de module E' (Figure IV-8). T'r augmente de 51 à 63°C au cours de la maturation. L'amortissement mesuré entre 100 et 150°C diminue sensiblement. De plus, le module E' à 22°C, et également à 140°C, augmente lors de la maturation. Cette augmentation de 15% du module E' est en accord avec celle mesurée avec E_{100%} en traction uniaxiale.

Concernant les domaines rigides ordonnés, la température du premier pic de fusion T_{m1} augmente, mais pas son enthalpie ΔH_{m1}. La température du second pic de fusion T_{m2} augmente moins que T_{m1}, mais son enthalpie ΔH_{m2} augmente, ainsi donc que ΔH_{m1+2} (Tableau IV-4). L'évolution combinée de E' et E'' en DMA induit une augmentation de l'énergie dissipée par cycle de traction jusqu'à 200% de déformation (Tableau IV-2). Les changements mécaniques interviennent principalement lors des 4 premières semaines de maturation, comme pour les indicateurs morphologiques.

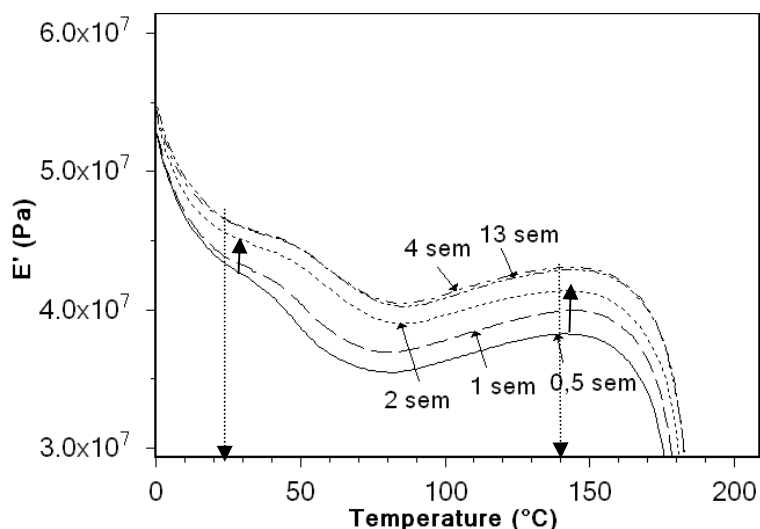


Figure IV-8 – Evolution du module élastique en DMA au cours de la maturation de plaques de la formulation PP008 (entre 0,5 et 13 semaines) (3 °C/min, 1 Hz, 0,1% de déformation)

- propriétés finales

La contrainte à rupture est sensiblement constante au cours de la maturation, dans la gamme de 22 à 26 MPa. La dispersion des propriétés à rupture est large, mais permet tout de même d'observer une tendance à la baisse de la déformation à rupture : de 530% après 4 jours de maturation à 410% après 13 semaines.

- interprétation de ces modifications

Prisacariu et al. [PRI-00] ont démontré que la maturation de plaques de PU avec 10% d'excès de NCO est essentiellement due à la réaction des NCO libres avec l'humidité de l'air pour former des fonctions amine puis des ponts urée. Cette réaction est supposée avoir lieu à l'interface entre les domaines rigides et la matrice souple. D'une part, pour produire un pont urée, chacun des 2 NCO libres appartient à l'extrémité d'un SR. D'autre part, ils doivent être proches l'un de l'autre pour pouvoir réagir ensemble et cette proximité est effective dans les domaines rigides, organisés ou amorphes. Les molécules d'eau sont supposées diffuser plus rapidement à travers la matrice souple plutôt qu'à travers les domaines rigides.

Pour les auteurs, ce phénomène a pour conséquence une augmentation du module du matériau. Toutefois, aucune information sur la morphologie n'a été fournie dans la publication.

Pour la formulation PP, la température de transition vitreuse des nodules amorphes T_{gSR} est initialement de 41°C, alors que pour le matériau rigide modèle synthétisé en masse, $T_{gSR\ 100\% \text{ Masse}}=112^\circ\text{C}$. Cela montre que les SR formant des nodules amorphes sont courts, c'est-à-dire qu'ils sont constitués de seulement quelques motifs MDI-HQEE.

Si l'hydrolyse des fonctions NCO (avec un excès initial de 6 %) produit des fonctions amine puis des ponts urée, la conséquence serait un allongement des chaînes rigides formant les nodules et donc une possible augmentation de la T_{gSR} . Ces changements peuvent avoir lieu sans modification de la qualité des interfaces avec la phase souple. Ici, la T_{gSR} atteint 52°C après 4 semaines de maturation. Cette transition se trouve à une température peu supérieure à la température ambiante.

Même si la formation de ponts urée peut avoir lieu au bord des lamelles, cette réaction n'explique pas l'augmentation de l'enthalpie de fusion et l'augmentation du module E' à 140°C. Ce module augmenterait si les liaisons urée étaient créées entre le bord d'une lamelle et la matrice souple. La probabilité d'une réaction avec un NCO libre de la matrice souple est plus faible, mais non nulle. Elle suppose la présence de segments PCL terminés par un unique motif MDI. Il y a peu d'espèces de ce genre mais ces segments sont en revanche vraisemblablement assez mobiles.

La faible augmentation des températures de fusion peut être due à une légère amélioration de l'organisation dans les lamelles. La baisse de l'amortissement dans la gamme 100-150°C n'est pas expliquée.

- intervention de l'humidité dans la maturation

Des expériences de DMA ont été effectuées sur différentes plaques d'épaisseur 2 mm d'une formulation proche de l'Adilithe VIII® : après 8h de maturation (soit 8h après la fin de la post-réaction de 15h à 130°C), après 21 jours de maturation dans l'air ambiant et après 21 jours de maturation dans une atmosphère sèche (Figure IV-9).

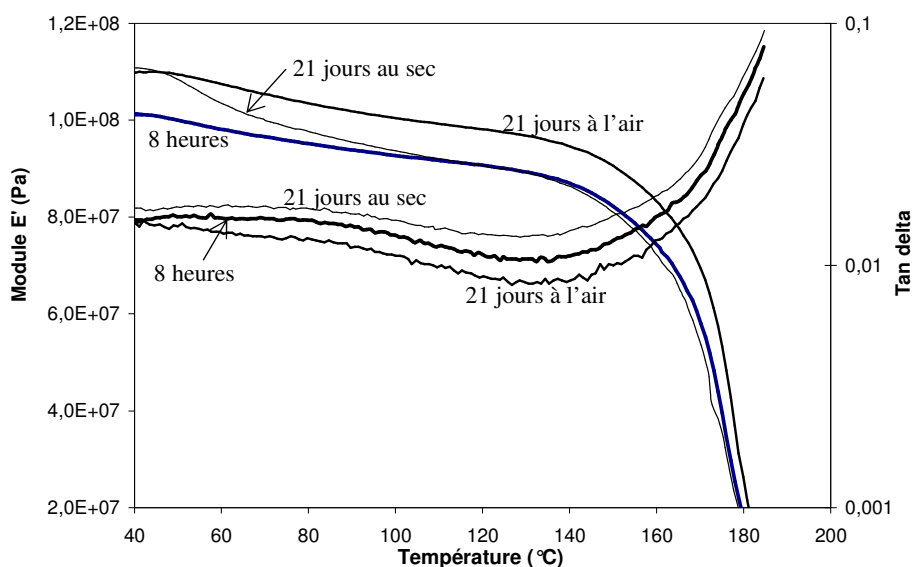


Figure IV-9 – Evolution du module élastique E' et de l'amortissement $\text{tg } \delta$ en DMA de plaques d'une formulation proche d'Adilithe VIII® (3 °C/min, 1 Hz, 0,1% de déformation) : après 8h de maturation, après 21 jours de maturation dans l'air ambiant, après 21 jours de maturation dans une atmosphère sèche.

La maturation dans l'air ambiant a pour conséquence une augmentation du module, comme observé sur les plaques de la formulation PP. La baisse de l'amortissement est très faible.

La maturation sous atmosphère sèche donne des résultats différents : une augmentation du module mais dans une gamme de température limitée et un amortissement qui a même une légère tendance à augmenter. Ces modifications peuvent être liées à des modifications secondaires comme la formation de groupements allophanate.

Cette expérience de maturation au sec permet de confirmer l'influence de la présence d'humidité dans l'air afin de former des ponts urée en bordures des domaines rigides.

Étudions à présent la maturation des cylindres de diamètre 39 mm.

IV.2.2 Évolutions structurales et du comportement en fatigue d'un plot

Les résultats du suivi par DMA du cœur du plot de diamètre 39 mm au cours de la maturation sont reportés dans le **Tableau IV-6**. La prise d'échantillons dans les plots est détaillée dans l'**Annexe 5**. Comme pour la plaque, une baisse de l'amortissement dans la gamme 0-200°C est observée au cours du temps. Les modules à 22°C et 140°C augmentent légèrement. Il est clair que la maturation dure plus longtemps et qu'elle mène à une augmentation moins importante que pour les plaques.

Tableau IV-6 – Caractéristiques DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d'échantillons de cœur de plots de diamètre 39 mm de la formulation PP008 (130°C-1,06-23 semaines) : évolution au cours de la maturation. T α est mesuré au point d'inflexion du module E'.

	T α (°C)	tan δ			E' (MPa)	
		T α	22°C	140°C	22°C	140°C
après 4 semaines	-20	0.62	0.046	0.023	34	24
après 8 semaines	-19	0.62	0.038	0.012	36	27
après 13 semaines	-19	0.61	0.035	0.006	37	27

La maturation des cylindres a ensuite été suivie avec l'essai de fatigue thermomécanique standard.

Le test, ainsi que l'exploitation complète d'un essai standard, sont décrits dans la **Partie II.2**.

Après 4 semaines de maturation à température ambiante, la température au cœur de l'échantillon augmente au cours du test. Le matériau s'autoéchauffe sous l'effet de la sollicitation mécanique. La température ne se stabilise pas au cours de la sollicitation et atteint la température de fusion des domaines rigides organisés (**Figure IV-10**). A cette température, d'environ 180°C, le module diminue fortement. L'échantillon ne peut plus supporter la sollicitation et atteint sa rupture thermique.

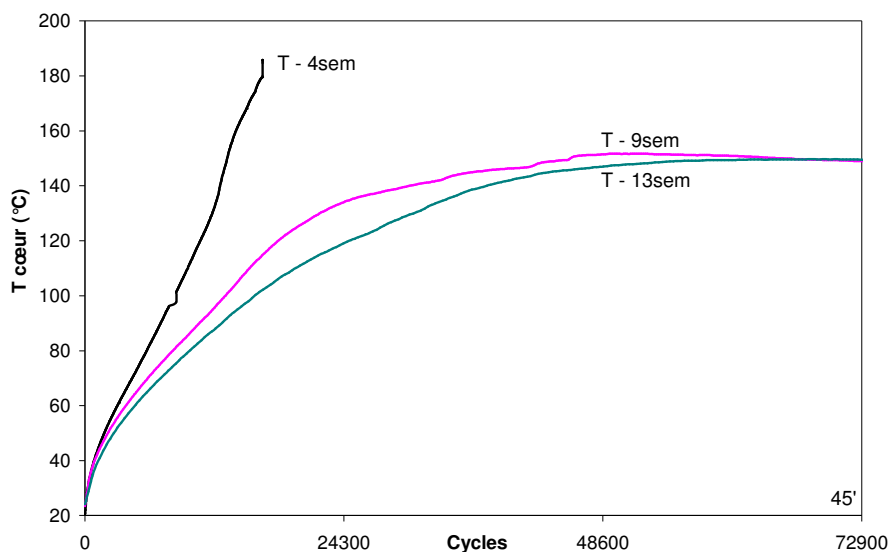


Figure IV-10 – Evolution de la température à cœur au cours de la maturation sur PP008 (entre 4 et 13 semaines) en fatigue thermomécanique (27 Hz, 4 kN, R=0,1).

Tableau IV-7 – Caractéristiques des cycles à 27Hz, $\sigma_{\max} = 3,35$ MPa and $R=0,1$ au cours de la maturation (entre 4 et 23 semaines) pour des plots de PP008. Les valeurs à 22°C proviennent de l’analyse des 10 premiers cycles stabilisés au début de l’essai. Les propriétés de l’hystérèse de fatigue à la T_{stab} , quand elle existe, sont également reportées. * $T=140^{\circ}\text{C}$. n.s.: non stabilisé en température.

	Temps (semaines)	W'' (J)	E_{dyn} (MPa)	$\tan \delta$	T_{stab} ($^{\circ}\text{C}$)
@22°C	4	0,93	41,4	0,126	-
	9	0,88	43,0	0,123	-
	13	0,87	42,7	0,122	-
	23	0,87	42,8	0,122	-
à T_{stab}	4*	1,07	30,0	0,105	n.s.
	9	0,80	30,5	0,080	145
	13	0,78	30,7	0,079	140
	23	0,78	30,6	0,079	140

Entre 4 et 9 semaines de maturation, comme montré dans le **Tableau IV-7**, une légère augmentation de E_{dyn} à 22°C et 140°C, combinée à une baisse de $\tan \delta$, limite la perte d’énergie par cycle W'' . Grâce à ces améliorations, l’échantillon réussit finalement le test de fatigue et la température se stabilise à cœur après 30 minutes d’essai à $T_{\text{stab}}=145^{\circ}\text{C}$.

Contrairement aux essais de traction cyclique où W'' augmente lorsque le module augmente, W'' en fatigue thermomécanique baisse. Cette différence est liée au mode de contrôle de l’essai : les essais de traction sont contrôlés en déformation alors que les essais de fatigue sont contrôlés en force. Les taux de déformation maximum sont également différents : 200 % en traction contre environ 10% en fatigue.

Entre 9 et 23 semaines de maturation, très peu de modifications ont lieu. Les propriétés finales sont quasiment atteintes, ceci signifie que la maturation est presque terminée. La température à cœur se stabilise après 13 comme après 23 semaines de maturation à $T_{\text{stab}}=140^{\circ}\text{C}$. La maturation a duré au maximum 13 semaines pour le plot de 39 mm de diamètre.

Ce temps de maturation est bien plus important que pour les plaques d’épaisseur 2 mm. Ce résultat est principalement lié à l’effet de l’épaisseur de l’échantillon. D’après *Prisacariu et al.* [PRI-00], le temps nécessaire pour la diffusion des molécules d’eau et de CO_2 dans le matériau limite la production des groupements urée.

Ce temps est également suffisamment long pour supposer que d’autres réactions et phénomènes physiques pourraient avoir lieu en parallèle et être à l’origine de la maturation. Le module est initialement plus faible à cœur car il contient moins de lamelles. L’augmentation de module due à la maturation est plus faible à cœur que pour les plaques. Ce suggère que la formation de groupements allophanate amène moins de rigidité au matériau qu’un groupement urée.

- intervention de l'humidité dans la maturation

Un plot d'une formulation proche de l'Adilite VIII[®] a été sollicité en fatigue à 27 Hz entre 400 et 4000 N après 8h de maturation (soit 8h après la fin de la post-réaction de 15h à 130°C) (Figure IV-11). L'échantillon se stabilise à cœur à une température proche de 60°C.

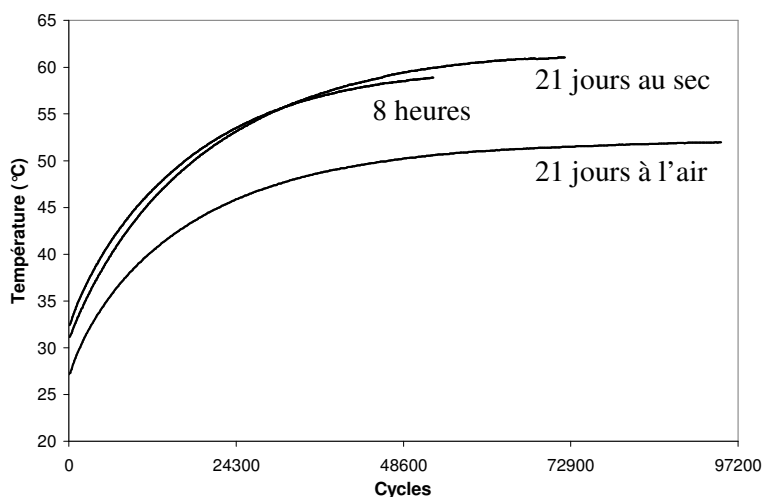


Figure IV-11 – Evolution de la température à cœur d'échantillons d'une formulation proche d'Adilite VIII[®] sous sollicitation de fatigue (4 kN, 27 Hz, R=0,1) : après 8h de maturation, après 21 jours de maturation dans l'air ambiant, après 21 jours de maturation dans une atmosphère sèche.

Un autre plot, qui a « mûri » dans l'air (22°C et 50% d'humidité relative), est sollicité au bout de 21 jours. La température se stabilise à cœur à 50°C environ. La baisse de la température de stabilisation observée après 21 jours de maturation dans l'air est liée à la hausse du module dynamique initial (E_{dyn} passe de 90 à 96 MPa) et à la baisse de l'amortissement initial ($tg \delta$ passe de 0,11 à 0,10).

Un autre plot a été sollicité en fatigue après 21 jours de maturation à 22°C mais dans une atmosphère sans humidité. Il s'avère que l'échantillon se stabilise à une température légèrement supérieure à 60°C. Il n'y a pas eu de changement significatif des propriétés dynamiques du matériau : le module dynamique E_{dyn} varie de 90 à 91 MPa et l'amortissement $tg \delta$ est constant à 0,11. Bien que d'autres réactions, telles que la formation de groupements allophanate, aient pu se produire dans le matériau, ce résultat permet de confirmer l'influence de l'humidité dans le processus de maturation des matériaux polyuréthane. Vu que la morphologie du cœur n'a pas beaucoup changé, on peut supposer que des modifications plus importantes ont eu lieu ailleurs dans le plot, en se rapprochant de plus en plus du bord.

Conclusions du chapitre IV

Cette étude, basée sur des techniques de caractérisation complémentaires (calorimétrie, thermomécanique, microscopie, SAXS), avait pour objectif la compréhension des mécanismes à l'origine de la maturation des matériaux polyuréthane au cours du temps de stockage à l'ambiante.

Afin de compléter une étude effectuée sur l'intervention de la chimie dans la maturation [PRI-00], nous avons travaillé sur les changements structuraux et morphologiques dans le matériau, ainsi que leurs conséquences sur les propriétés mécaniques.

Les deux géométries coulées (plaque et plot) de la formulation PP ont été suivies pendant plusieurs semaines après la mise en œuvre et la cuisson.

Pour les plaques d'épaisseur 2 mm, quasiment toutes les modifications ont lieu durant les 4 premières semaines de la maturation. La phase souple ne subit pas de modifications visibles. L'hydrolyse des fonctions NCO libres pour produire des liaisons urée aux bords des nodules amorphes pourrait augmenter la longueur des SR et ainsi augmenter la T_{gSR} de ces domaines rigides amorphes. L'augmentation du module (à 140°C) et de l'enthalpie de fusion serait liée à l'augmentation du nombre de points de réticulation entre les lamelles et la matrice souple.

Durant cette période de maturation, le comportement à la fatigue des cylindres de diamètre 39 mm s'améliore, et ce grâce à l'augmentation de module simultanée à la baisse de l'amortissement. Le temps nécessaire pour atteindre les propriétés finales des cylindres est d'environ 13 semaines. Ce temps est bien supérieur et peut être expliqué par un effet de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, les réactions avec l'humidité de l'air sont liées à la diffusion de ces molécules dans le matériau. Pour les échantillons épais et les temps de maturation longs, d'autres réactions pourraient intervenir (formation de liaisons allophanate...)

Dans le Chapitre suivant vont être étudiées les conséquences d'un essai de fatigue thermomécanique de 3h à 27 Hz sur la structure et les propriétés du matériau. Le but sera également de séparer les effets de la sollicitation mécanique et les effets du recuit de 3h issu de l'autoéchauffement.

Ensuite, la modélisation thermique de l'essai de fatigue sera poursuivie afin de simuler l'autoéchauffement et d'en déduire le taux de transformation du travail mécanique dissipé sous forme de chaleur.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [BAR-87] BARIKANI M & HEPBURN C. *The relative thermal stability of polyurethane elastomers : effect of diisocyanate structure*. Cell. Polym., **1987**, Vol. 6, pp. 41-54.
- [CHO-97] CHOMARD A. *Fatigue thermique des matériaux polyuréthane. Essais d'optimisation d'une formulation PU à base de polyester*. Thèse MMC. Lyon : INSA de Lyon, **1997**, 210 p.
- [LUD-08] LUDWICK A, AGLAN H, ABDALLA MO & CALHOUN M. *Degradation behavior of an ultraviolet and hygrothermally aged polyurethane elastomer: Fourier transform infrared and differential scanning calorimetry studies*. J. Appl. Polym. Sci., **2008**, Vol. 110, pp. 712-718.
- [MAR-01] MARTIN DJ, WARREN LAP, GUNATILLAKE PA, MCCARTHY SJ, MEIJS GF & SCHINDHELM K. *New methods for the assessment of in vitro and in vivo stress cracking in biomedical polyurethanes*. Biomaterials, **2001**, Vol. 22, pp. 973-978.
- [PRI-00] PRISACARIU C & AGHERGHINEI I. *Reactions in solid state within polyurethanes. Kinetics and postcure reaction mechanism in casting polyurethane elastomers*. J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., **2000**, Vol. A37, pp. 785-806.
- [SAU-06] SAUTEL H. *Travaux Mérylithé non publiés*. **2006**.
- [SON-08] SONNENSCHNEIN M, WENDT BL, SCHROCK AK, SONNEY JM & RYAN AJ. *The relationship between polyurethane foam microstructure and foam aging*. Polymer, **2008**, Vol. 49, pp. 934-942.

Chapitre V **ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA FATIGUE THERMOMECHANIQUE ET MODELISATION DES ECHANGES THERMIQUES**

Les deux formulations PP et Adilite VIII[®] ont été développées spécifiquement pour des applications en fatigue. Le test standard à charge constante, ainsi que le test à chargement progressif, ont été décrits dans la **Partie II.2**. L'exploitation des cycles permet de suivre les propriétés mécaniques tout au long de l'essai. Les gradients thermiques longitudinaux et radiaux ont également été mis en évidence.

Dans un premier temps, l'influence de l'essai de fatigue thermomécanique sur la morphologie et les propriétés sera étudiée. Des tests spécifiques permettront de séparer l'influence de la sollicitation mécanique en elle-même, et l'effet du recuit dû à l'autoéchauffement du matériau pendant l'essai.

Dans un second temps, la modélisation thermique va être utilisée afin de simuler l'autoéchauffement sous contrainte d'un échantillon de la formulation PP sollicité à 10 Hz. Ensuite, la modélisation des transferts thermiques va permettre de quantifier le travail mécanique dissipé converti en chaleur à chaque cycle de l'essai. Le comportement de la formulation PP sera comparé à celui du matériau souple.

La dernière partie sera consacrée à l'étude du comportement en fatigue sous 27 Hz. L'influence du changement de volume de l'échantillon sera également abordée. Les comportements des formulations PP et Adilite VIII[®] seront comparés lors d'un essai à charge constante, puis lors d'un essai à chargement progressif.

	Pages
V.1 Influence de l'essai de fatigue thermomécanique standard sur la morphologie et les propriétés d'un plot de formulation PP	177
V.1.1 Caractérisation des propriétés et du gradient de morphologie d'un plot mature de PP	179
V.1.2 Influence d'un recuit de 3h à 140°C sur la morphologie	180
V.1.3 Influence d'un essai de fatigue mécanique isotherme	183
V.1.4 Influence d'un essai de fatigue thermomécanique standard	185
V.2 Étude de la conversion en chaleur du travail mécanique dissipé à 10 Hz.....	194
V.2.1 Modélisation des échanges thermiques lors d'un essai de fatigue standard de la formulation PP013 (40% SR) sous 4,0 kN à 10 Hz	194
V.2.1.1 Approximation de la part d'énergie dissipée transformée en chaleur	194
V.2.1.2 Expressions possibles du terme source pour simuler l'autoéchauffement	195
V.2.1.2.1 Terme source constant	196
V.2.1.2.2 Terme source lié à la température	198
V.2.1.2.3 Terme source lié à l'évolution thermique des propriétés mécaniques dynamiques de la formulation PP	199
V.2.1.3 Taux de conversion en chaleur du travail mécanique lors d'un essai de fatigue à 10 Hz ..	202
V.2.2 Comportement en fatigue du matériau souple lors d'un essai sous 2 kN à 10 Hz	203
V.2.3 Sensibilité de la mesure lors des essais de fatigue	207
V.3 Comparaison des comportements à la fatigue thermomécanique en compression des différentes formulations	210
V.3.1 Influence de la fréquence sur le taux de conversion en chaleur de la formulation PP	210
V.3.2 Comparaison en fatigue thermomécanique à force constante des formulations PP, Souple et Adilithe VIII®	212
V.3.3 Essai à chargement progressif sur la formulation Adilithe VIII®	215
Conclusions du chapitre V	218
Références bibliographiques du chapitre V	219

V.1 Influence de l'essai de fatigue thermomécanique standard sur la morphologie et les propriétés d'un plot de formulation PP

Un plot mature de la formulation PP008 (35% SR) a subi un essai de fatigue thermomécanique standard : 300.000 cycles, soient 3 heures de sollicitation entre 400 N et 4 kN à 27 Hz (**Figure V-1**). La température se stabilise après 30 min d'essai avec des températures à cœur de $T_{stab} = 140^{\circ}\text{C}$, au bord à mi-hauteur de 70°C environ et au contact avec les mors d'acier d'environ 30°C . Le matériau a ensuite un temps de refroidissement d'environ 30 min pour être en dessous de 70°C à cœur. Le temps de refroidissement est d'environ 1 h. On peut considérer que le cœur du plot passe 3h au dessus de T_{gSR} .

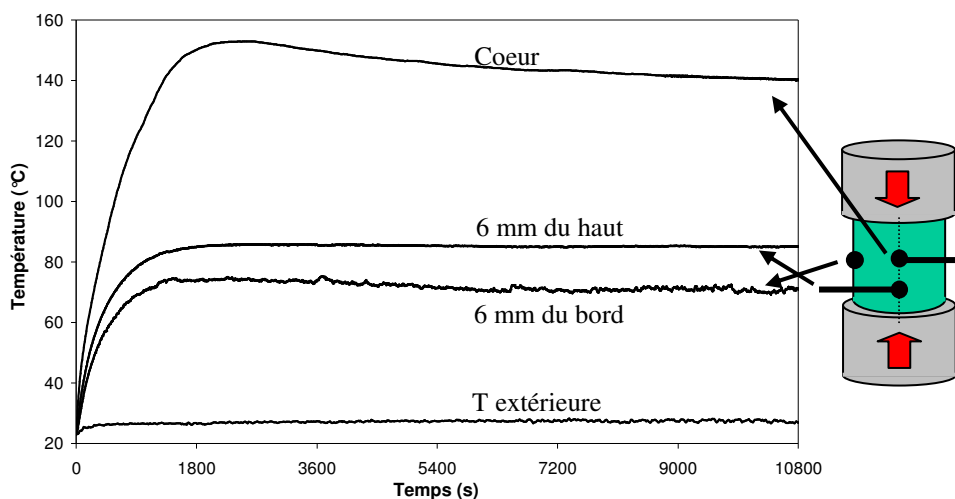


Figure V-1 –Evolution de la température au centre du cylindre, à 6mm du mors d'acier et à mi-hauteur sur la surface au cours d'un essai de fatigue standard sur PP008 (35% SR) à 27 Hz.

Une baisse du module élastique en compression E est observée (à 22°C , de 28,0 à 25,9 MPa ; **Figure V-2**). A ce stade, il n'est pas possible de savoir si cette perte de propriétés est la conséquence de changements structuraux liés à la sollicitation mécanique, à l'élévation de température subie ou à la synergie des effets.

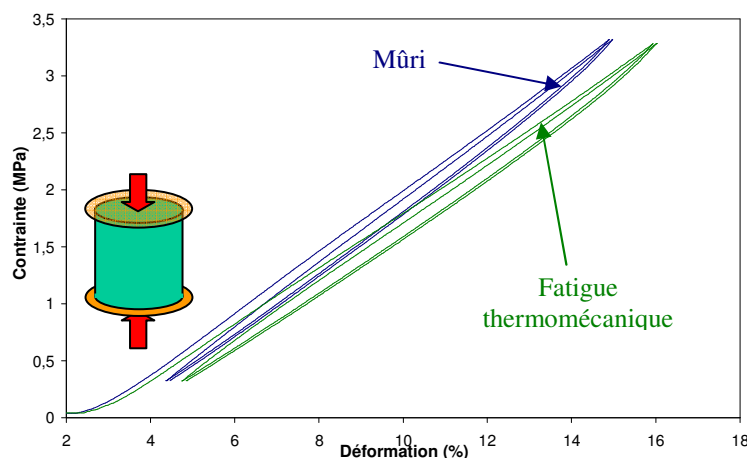


Figure V-2 – Courbes contrainte-déformation en compression sur deux cycles jusqu'à 3,35 MPa (4kN) à 10 mm/min de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mature non sollicité et un plot mature ayant subi un essai de fatigue à 4 kN (300.000 cycles, 27 Hz).

Pour cela, quatre plots d'un même jonc mature de la coulée PP008 seront étudiés par différentes techniques : compression mécanique, DSC, DMA et SAXS principalement. Des observations MET ainsi que des expériences de WAXS seront également entreprises.

Tous les plots sont initialement mûris 23 semaines. Le **premier plot** n'a pas été sollicité. Il servira de référence afin de déterminer la structure et les propriétés initiales du matériau.

Le **second plot** a subi un recuit de 3h à 140°C. Cette température correspond à la température de stabilisation à cœur du plot dans le cas de l'essai de fatigue thermomécanique. La durée correspond également à la durée totale de l'essai de fatigue thermomécanique.

Le **troisième plot** a subi un essai de fatigue de 300.000 cycles dans les conditions de sollicitation habituelles mais à une fréquence de 1 Hz. La baisse de la fréquence a permis de limiter fortement l'autoéchauffement, puisque la température à cœur n'a augmenté que de 8°C environ. Ce plot permet d'étudier les effets de la sollicitation mécanique seule sans effet thermique notable.

Le **quatrième plot** enfin, a subi un essai de fatigue thermomécanique standard de 300.000 cycles à 27 Hz.

Pour ces quatre plots, les appellations seront : Mûri, Recuit, Fatigue mécanique (1 Hz) et Fatigue thermomécanique (27 Hz).

V.1.1 Caractérisation des propriétés et du gradient de morphologie d'un plot mature de PP

Le plot mature de la formulation PP008 a déjà caractérisé dans la **Partie III.1.1.2**. Les différentes prises d'échantillons sur les plots sont détaillées dans l'**Annexe 5**. Nous rappellerons ici les évolutions des structures selon les gradients radial et longitudinal car des gradients thermiques de température sont générés dans l'essai de fatigue thermomécanique, qui peuvent induire des variations de structure et de morphologie.

L'exploitation des diffractogrammes SAXS permet d'étudier les distances caractéristiques des lamelles d_1^B et des nodules d_2^B suivant le gradient de morphologie radial (**Figure V-3-a**) et le gradient longitudinal (**Figure V-3-b**) dans le matériau mature n'ayant subi aucune sollicitation.

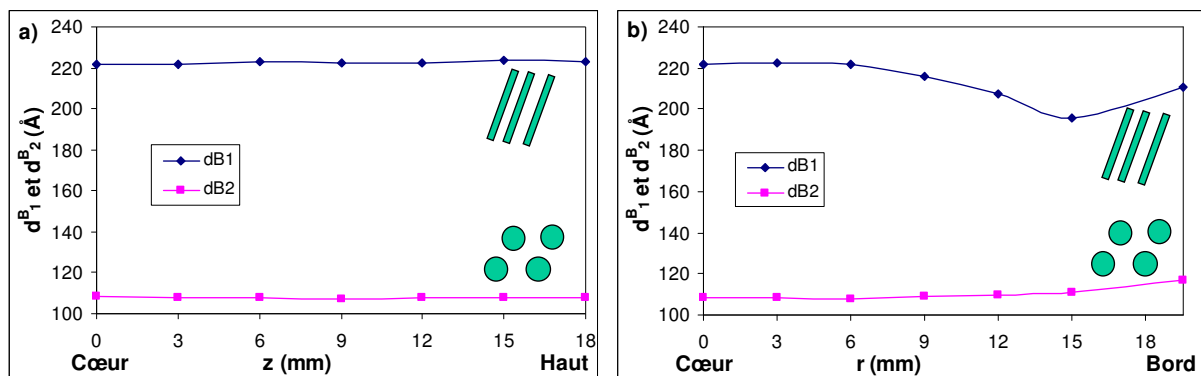


Figure V-3 – Distances caractéristiques, d_1^B pour les lamelles et d_2^B pour les nodules suivant a) le gradient longitudinal (selon z) et b) le gradient radial (selon r) d'un plot mature, non sollicité, de la formulation PP008 (35% SR).

La baisse de la distance de corrélation associée aux lamelles d_1^B , de 222 à 196 Å du cœur au bord, est liée à l'exothermie de réaction menant le cœur à environ 165°C pendant la mise en œuvre. Des expériences de DSC ont également montré des différences entre le cœur et le bord, notamment la disparition d'un pic de fusion des domaines à 185°C à cœur. Des expériences de DMA ont montré que le module élastique est plus faible à cœur.

Par contre, on vérifie bien qu'il n'y a pas de gradient longitudinal sur l'axe d'un plot coupé dans un jonc (hors extrémités).

V.1.2 Influence d'un recuit de 3h à 140°C sur la morphologie

Un plot mature a subi un recuit de 3h à 140°C, qui correspond au temps passé par le cœur du plot à la température de stabilisation lors de l'essai de fatigue thermomécanique standard. Il permet d'étudier les effets de la température sur la morphologie, sans sollicitation mécanique.

En fatigue thermomécanique, seul le cœur du plot est à 140°C. En revanche, le recuit mène à une température homogène dans tout le plot.

Globalement, une perte de module en compression (à 10 mm/min à 22°C) de 28,0 à 23,0 MPa est obtenue après recuit. Il n'y a pas changement de volume du plot.

L'effet du recuit sur la morphologie à cœur est étudié par DSC (Figure IV-4) et par DMA (Figure IV-5).

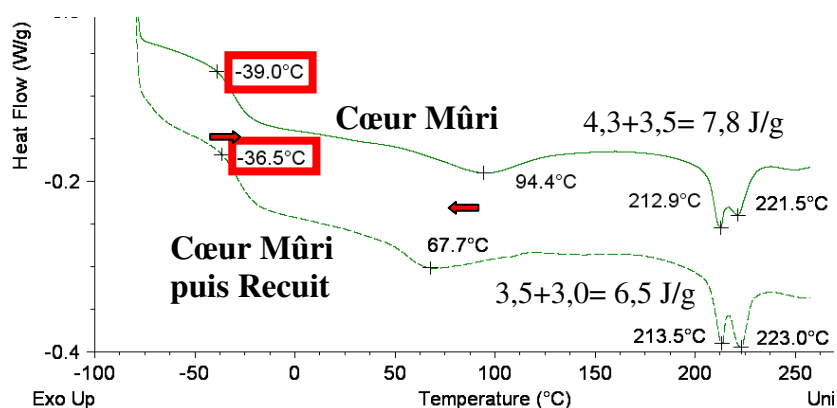


Figure V-4 – Thermogrammes DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons de cœurs de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un cœur de plot mûri non sollicité et un cœur de plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C.

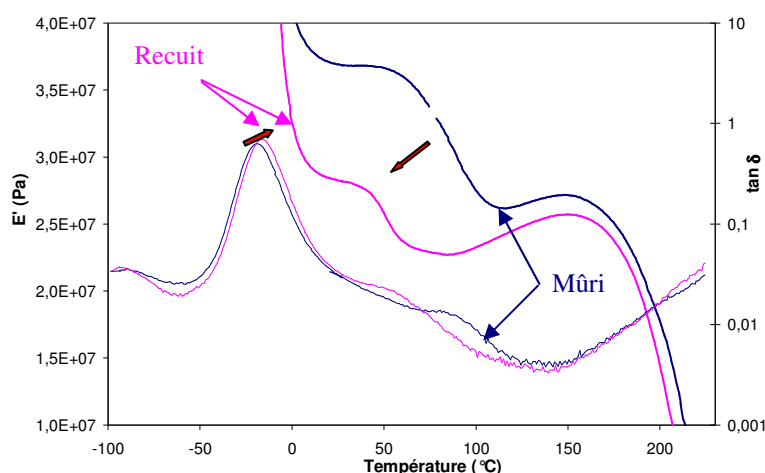


Figure V-5 – Courbes DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d'échantillons de cœurs de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un cœur de plot mûri non sollicité et un cœur de plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C.

Le recuit de 3h à 140°C altère la qualité de la structure, avec une légère augmentation de la T_{gSS} et de T_{α} (+2°C) de la phase souple. La dissolution d'une partie des SR préalablement sous forme de nodules amorphes mène à une augmentation de la quantité globale de phase souple impure, puisque l'amortissement à T_{α} passe de 0,61 à 0,69. La dissolution d'une partie des nodules rigides amorphes a pour effet une baisse du module à 22°C (de 37,0 à 28,3 MPa). La T_{gSR} et T_r baissent dans les mêmes proportions. On note également une légère baisse de la quantité de SR organisés à cœur.

L'enthalpie de fusion diminue, ainsi que le module à 140°C. Il semble donc que le recuit a un impact sur la qualité et/ou la quantité de lamelles organisées. Il est possible que le recuit ait pour conséquence une dissolution partielle des interfaces entre les lamelles rigides et la phase souple.

On peut conclure à une diminution du degré de microséparation de phases. Dans le cas de la dissolution d'une partie des SR amorphes sous forme de nodules dans la phase souple, elle devrait commencer par les SR les plus courts et aurait pour conséquence une augmentation de la T_{gSR} . Pour obtenir une baisse de cette T_{gSR} , il faudrait que des SS se dissolvent dans les SR amorphes.

Les distances caractéristiques extraites des diffractogrammes SAXS après recuit de 3h à 140°C sont superposées aux valeurs initiales pour les lamelles (Figure V-6) et pour les nodules (Figure V-7).

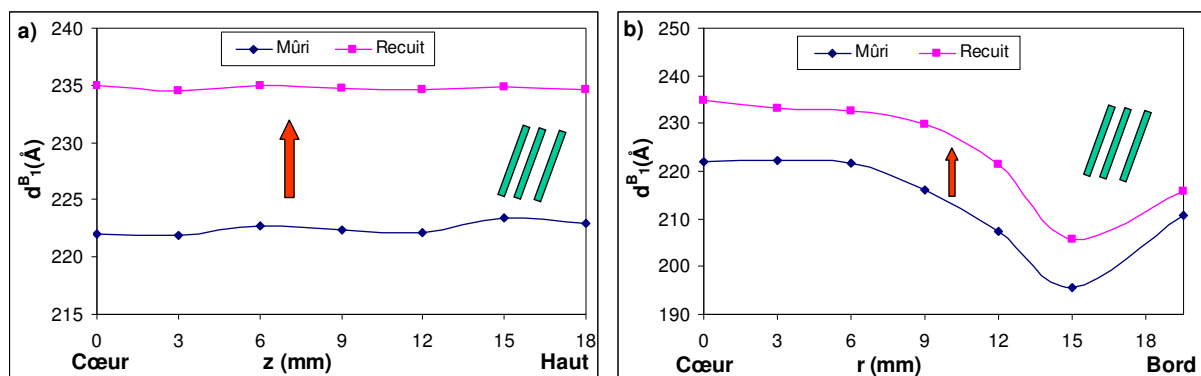


Figure V-6 – Distances caractéristiques d_1^B pour les lamelles extraites des diffractogrammes effectués suivant a) le gradient longitudinal (selon z) et b) le gradient radial (selon r) de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité et un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C.

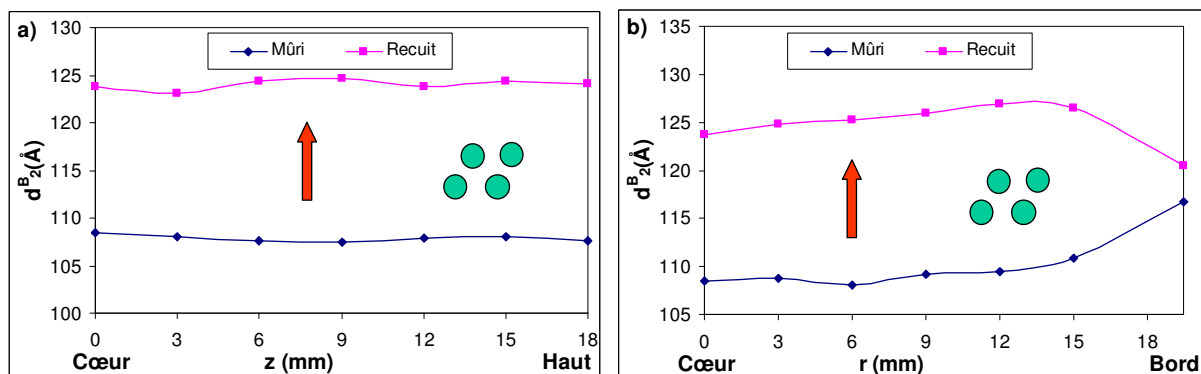


Figure V-7 – Distances caractéristiques d_2^B pour les nodules extraites des diffractogrammes effectués suivant a) le gradient longitudinal (selon z) et b) le gradient radial (selon r) de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité et un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C.

On note que le recuit ne fait pas disparaître le gradient de morphologie radial.

En toutes les positions du plot, le recuit uniforme de 3h à 140°C a pour effet d'augmenter de 10 à 15 Å les distances de corrélation associées nodules d_2^B (sauf au bord) et aux lamelles d_1^B . D'après la **Partie III.1.1.1.2**, le recuit au dessus de la T_{gSR} a pour effet une dissolution partielle des nodules amorphes dans la phase souple, qui a pour conséquence une augmentation de la distance moyenne entre nodules d_2^B .

L'augmentation de la distance de corrélation montre qu'il y a en effet une dissolution partielle des lamelles organisées. Il se peut qu'elle n'affecte que les interfaces entre lamelles et phase souple.

Une baisse de l'intensité des pics est également observée et est attribuée à la baisse de contraste électronique entre les deux phases. L'effet est tout de même plus limité sur le bord.

Le recuit a pour conséquence un micromélange de phases dans le matériau : dissolution dans la matrice souple d'une partie des nodules rigides formés de SR courts, dissolution de SS dans les nodules rigides amorphes non dissous, mais également de lamelles formées de segments rigides et/ou des interfaces avec la phase souple. Cette diminution du degré de microséparation de phases a pour conséquence macroscopique une baisse du module statique en compression.

V.1.3 Influence d'un essai de fatigue mécanique isotherme

Afin de faire subir au plot un essai de fatigue mécanique sans élévation de température, la fréquence a été réduite à 1 Hz, ce qui a permis de limiter l'autoéchauffement du matériau. L'échantillon ayant subi 300.000 cycles sous 4 kN (R=0,1) à 1 Hz met en évidence un autoéchauffement de seulement 7-8°C sur toute la durée du test. Ainsi, la température ne dépasse jamais la T_{gSR} en aucun point du plot.

Les évolutions sont étudiées par DSC (Figure V-8) et DMA (Figure V-9).

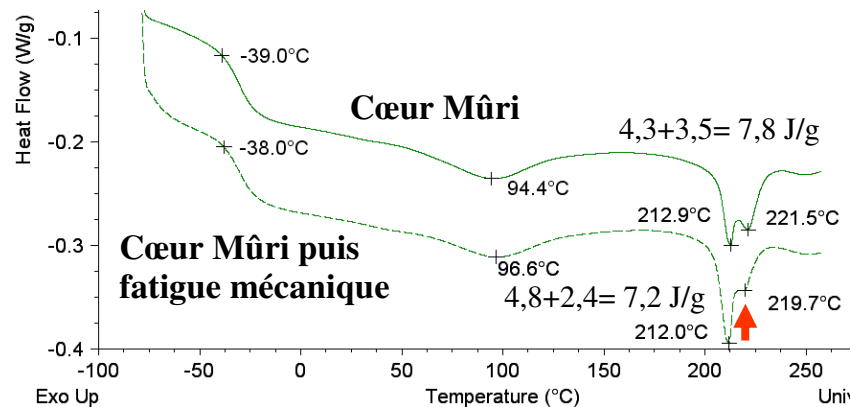


Figure V-8 – Thermogrammes DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons de cœurs de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un cœur de plot mûri non sollicité et un cœur de plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz.

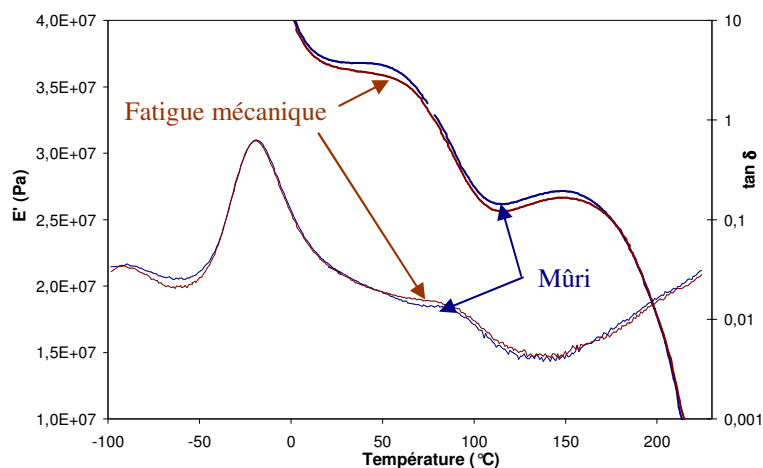


Figure V-9 – Courbes DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d'échantillons de cœurs de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un cœur de plot mûri non sollicité et un cœur de plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz.

La perte de module en compression statique, tout comme la baisse du module E' observé en DMA, est très faible, puisque le module passe de 28,0 à 27,7 MPa. Aucune modification morphologique n'est observée, à part la disparition partielle du second pic de fusion et la baisse correspondante de la chaleur de fusion.

Les évolutions des distances caractéristiques, obtenues par SAXS, suivant les gradients longitudinal et radial, sont représentées pour les lamelles (Figure V-10) et les nodules (Figure V-11) et comparées aux matériaux mature et ayant subi un recuit.

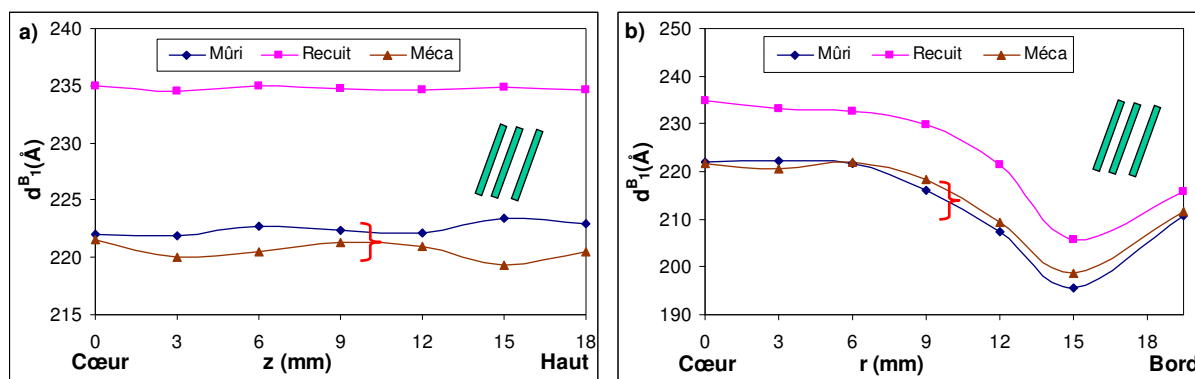


Figure V-10 – Distance caractéristique d_1^B pour les lamelles suivant a) le gradient longitudinal (selon z) et b) le gradient radial (selon r) de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz.

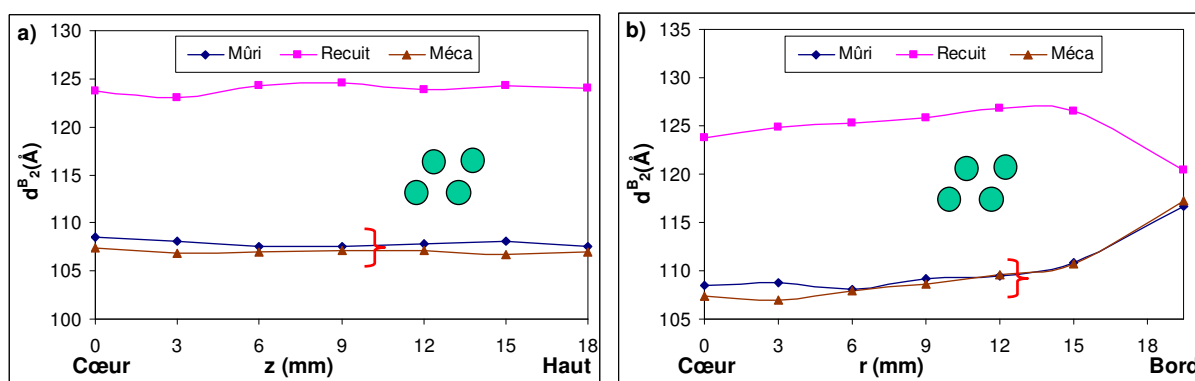


Figure V-11 – Distance caractéristique d_2^B pour les nodules suivant a) le gradient longitudinal (selon z) et b) le gradient radial (selon r) de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz.

L'essai de fatigue mécanique n'a pas eu d'influence sur les distances caractéristiques obtenues en SAXS. Il n'y a pas non plus de changement d'intensité des pics de corrélation.

La fatigue mécanique, c'est-à-dire 300.000 cycles en compression subis sous 4 kN à 1 Hz, n'a que très peu de conséquences sur la morphologie du matériau, seulement une baisse de l'intensité du 2nd pic de fusion T_{m2} , en partie au profit du 1^{er} pic T_{m1} , et une très légère baisse de module. Il n'y a pas de micromélange de phases, la température n'ayant jamais dépassé la T_{gSR} .

Il faut noter que pour l'essai de fatigue thermomécanique, la déformation correspondant à une sollicitation entre 400 N et 4 kN est d'environ 8%. Lorsque le plot est stabilisé en température à 140°C à cœur, la perte de module liée à l'échauffement du matériau mène à une déformation de 10% environ. Ainsi, le test mécanique sans autoéchauffement fait subir une déformation d'environ 8%. Le matériau n'est donc pas tout à fait sollicité dans la même gamme de déformation.

Afin d'y remédier, un autre échantillon a subi un essai de fatigue mécanique à 1 Hz entre 450 N et 4,5 kN. L'autoéchauffement lié à la sollicitation est de 11 à 12°C. Le matériau ne dépasse jamais la T_{gSR} du matériau. Une perte de module en compression d'environ 1,0 MPa est obtenue, sans pour autant affecter visiblement la structure ou amener une déformation permanente. Si la structure à l'échelle nanométrique n'est pas affectée, alors il faudrait étudier la structure à l'échelle micronique, c'est-à-dire par SALS. Cette technique pourrait permettre d'observer des changements dans l'organisation des 'sphérolites'.

V.1.4 Influence d'un essai de fatigue thermomécanique standard

- Description de l'essai et de son influence sur le module en compression

Le dernier plot étudié a subi un essai de fatigue thermomécanique standard. La température s'est stabilisée à cœur à 140°C (Figure V-1). L'enfoncement résiduel après le test est de 0,4 mm, soit environ 1% de déformation permanente. L'échantillon a pris une légère forme de tonneau et le diamètre moyen du plot a augmenté d'environ 0,2 mm à mi-hauteur. Le volume total de l'échantillon n'a pas été modifié de façon appréciable.

L'influence de l'essai sur le module est représentée sur la Figure V-12. Il est comparé aux trois autres échantillons.

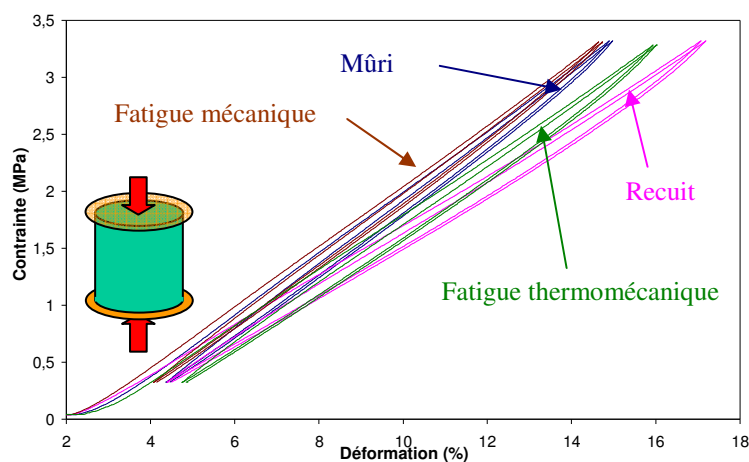


Figure V-12 – Courbes contrainte-déformation en compression sur deux cycles jusqu'à 3,35 MPa (4kN) de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue à 27 Hz.

Globalement, le module en compression du plot passe de 28,0 à 25,9 MPa après la fatigue thermomécanique, 23,0 après recuit à 140°C, 27,7 après fatigue mécanique. Le travail dissipé W'' lors du second cycle de compression à 10 mm/min passe de 0,54 à 0,63 J après la fatigue thermomécanique, 0,71 après recuit à 140°C, 0,51 après fatigue mécanique.

Il n'y a quasiment pas de perte de module liée à la fatigue mécanique pure. La perte de module après recuit est plus forte que celle liée à l'essai de fatigue thermomécanique. En effet, dans l'échantillon fatigué à 27 Hz, seul le cœur atteint la température de 140°C. Le recuit par contre est homogène et ne reproduit pas les gradients thermiques dans le plot fatigué à 27 Hz. Il est nécessaire d'étudier plus précisément à cœur les changements structuraux.

- Modifications structurales à cœur

Les évolutions morphologiques à cœur sont étudiées par DSC et représentées sur la Figure V-13. Les valeurs des grandeurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau V-1.

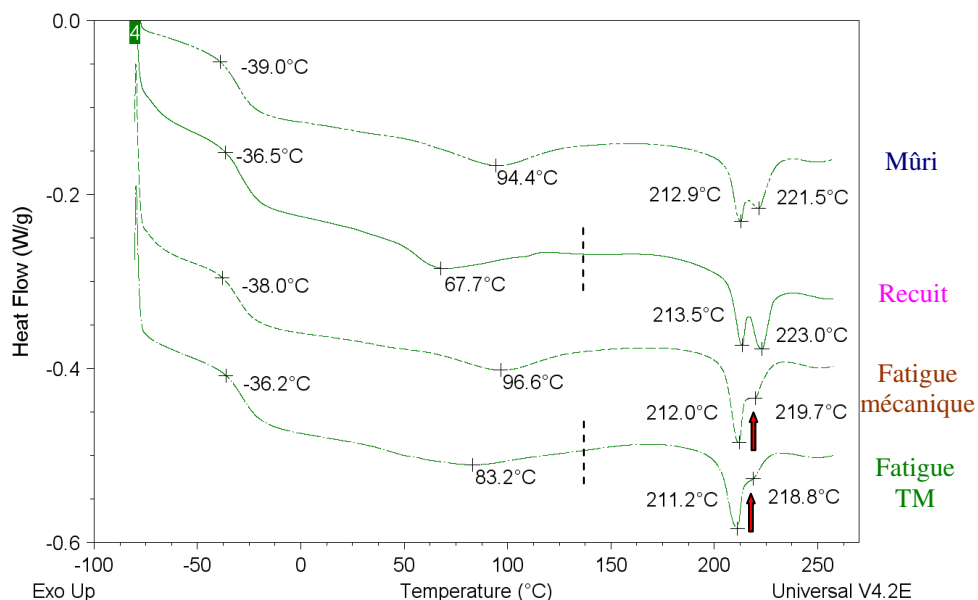


Figure V-13 – Thermogrammes DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons de cœurs de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz.

Tableau V-1 – Caractéristiques thermiques DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons de cœurs de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz. T_{gSR} est mesurée au maximum de l'endotherme large.

	T _{gSS} (°C)	T _{gSR} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	ΔH _{m2} (J/g)	ΔH _{m1+2} (J/g)
Mûri	-39	94	213	222	4,3	3,5	7,8
Recuit	-36	68	214	224	3,5	3,0	6,5
Fatigue mécanique	-38	96	212	220	4,8	2,4	7,2
Fatigue thermomécanique	-36	83	211	219	5,3	1,7	7,0

Le cœur du plot a passé 3h sous sollicitation mécanique à 140°C. Les changements de morphologie peuvent être en partie attribués à la mécanique, et en partie au recuit thermique. L'augmentation de la T_{gSS} et la baisse de la T_{gSR} sont signes d'un micromélange de SR préalablement amorphes sous forme de nodules, et également des SR issus des lamelles organisées, dans la phase souple. De plus, la perte d'intensité du second pic de fusion T_{m2} est identique à celle du plot sollicité mécaniquement. Cette perte d'intensité pourrait être affectée à des modifications des sphérolites composés de lamelles rigides organisées et de phase souple.

L'influence sur les propriétés mécaniques des évolutions structurales obtenues à cœur est étudiée par DMA et représentée sur la **Figure V-14**. Les valeurs sont reportées dans le **Tableau V-2**. Les éprouvettes de DMA sont prélevées dans toute la hauteur du plot. Dans le cas de l'échantillon fatigué à 27 Hz, le cœur s'est stabilisé à 140°C, contre environ 30°C pour les faces en contact avec les mors. La morphologie étudiée par DMA dans ce cas est donc une morphologie « moyenne » dans la hauteur du plot à cœur.

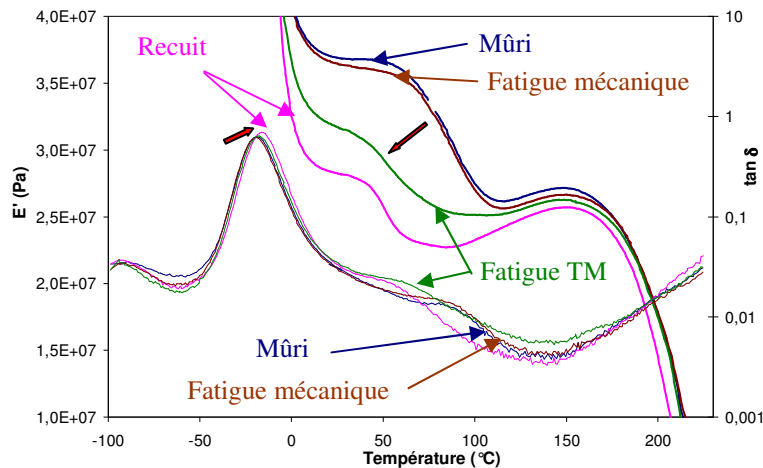


Figure V-14 – Courbes DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d'échantillons de cœurs de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz.

Tableau V-2 – Caractéristiques DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d'échantillons de cœurs de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz. T'r est mesuré au point d'inflexion du module E'. * Minimum local après T'r.

	T α (°C)	T'r (°C)	tan δ			E' (MPa)		
			T α	22°C	140°C	22°C	Minimum*	140°C
Mûri	-19	85	0,61	0,033	0,005	37,0	26,2 (115°C)	27,0
Recuit	-15	53	0,69	0,036	0,004	28,3	22,7 (86°C)	25,5
Fatigue mécanique	-18	84	0,62	0,032	0,005	36,6	25,6 (116°C)	26,5
Fatigue thermomécanique	-17	52	0,64	0,037	0,06	31,9	25,1 (105°C)	26,2

L'augmentation de T α est moins forte après fatigue thermomécanique qu'après recuit car seule une partie de l'échantillon a été à 140°C pendant l'essai de fatigue alors que lors du recuit, la totalité de l'échantillon était à 140°C. La baisse de module à 22°C et de T'r sont également plus faibles après fatigue thermomécanique qu'après recuit.

Dans ces deux cas, il ne faut pas oublier que la présence des mors en acier induit un gradient thermique dans le plot et donc que l'éprouvette de DMA à cœur est une morphologie « moyenne » dans la hauteur du plot (**Annexe 5**).

- Modifications structurales au bord à mi-hauteur

Les évolutions morphologiques au bord à mi-hauteur du plot sont étudiées par DSC et représentées sur la **Figure V-15**. Les valeurs sont reportées dans le **Tableau V-3**.

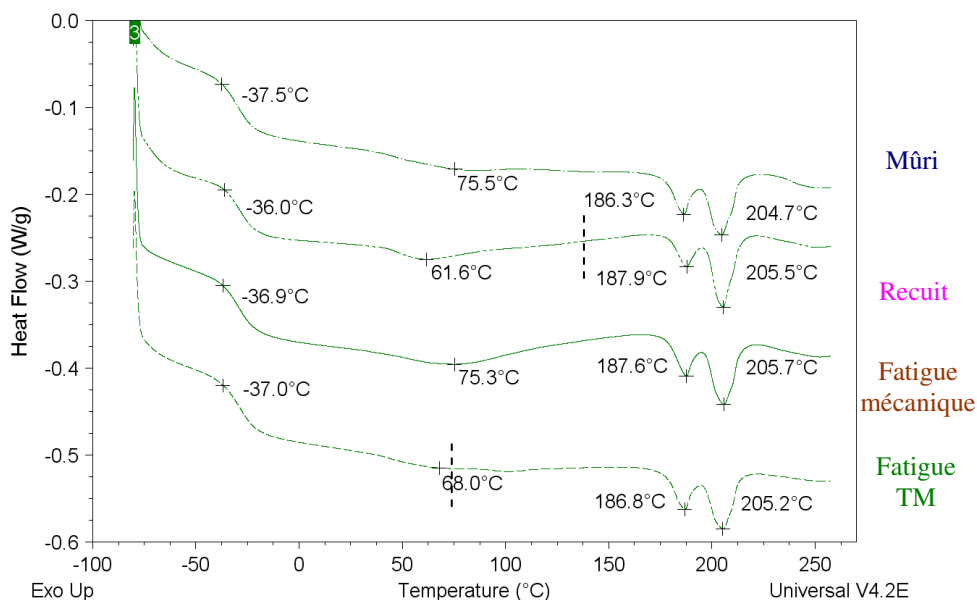


Figure V-15 – Thermogrammes DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons de bords de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz.

Tableau V-3 – Caractéristiques thermiques DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons de bords de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz. T_{gSR} est mesurée au maximum de l'endotherme large.

	T _{gSS} (°C)	T _{gSR} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	ΔH _{m2} (J/g)	ΔH _{m1+2} (J/g)
Mûri	-37	75	186	205	3,5	4,6	8,1
Recuit	-36	62	188	205	2,8	4,7	7,5
Fatigue mécanique	-37	75	187	205	3,5	4,3	7,8
Fatigue thermomécanique	-37	68	187	205	3,6	4,2	7,8

Au bord à mi-hauteur, le recuit à 140°C a eu pour conséquence une dissolution de SR dans la matrice souple. La fatigue mécanique n'a eu aucun effet visible en DSC. En fatigue thermomécanique, le bord à mi-hauteur a atteint la température de 70°C environ, ce qui a très légèrement affecté la T_{gSR}. La dissolution de SR doit être très faible puisque la T_{gSS} n'a pas été modifiée.

L'influence sur les propriétés mécaniques des évolutions structurales obtenues au bord est étudiée par DMA et représentée sur la **Figure V-16**. Les valeurs sont reportées dans le **Tableau V-4**. Les éprouvettes de DMA sont prélevées dans toute la hauteur du plot. Dans le cas de l'échantillon fatigué à 27 Hz, le bord à mi-hauteur s'est stabilisé à environ 70°C, contre environ 30°C pour la paroi en contact avec les mors.

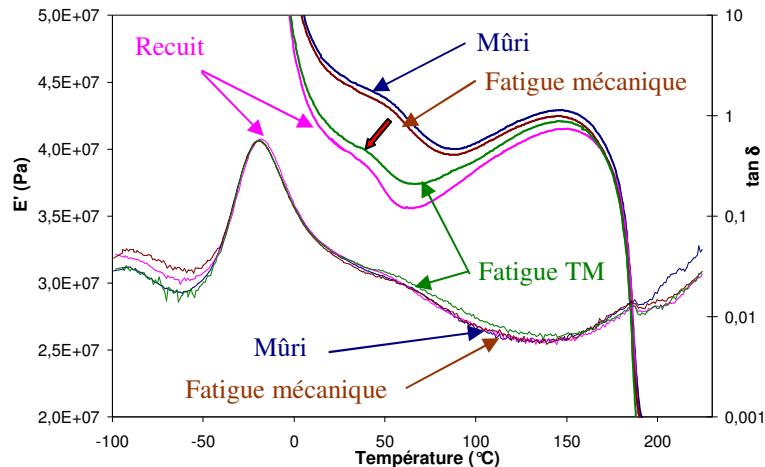


Figure V-16 – Courbes DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d'échantillons de bords de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz.

Tableau V-4 – Caractéristiques DMA (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz) d'échantillons de bords de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz. $T'r$ est mesuré au point d'inflexion du module E' .
* Minimum local après $T'r$

	$T\alpha$ (°C)	$T'r$ (°C)	$\tan\delta$			E' (MPa)		
			$T\alpha$	22°C	140°C	22°C	Minimum*	140°C
Mûri	-20	64	0,45	0,041	0,005	46,0	40,0 (89°C)	42,8
Recuit	-19	44	0,48	0,043	0,005	40,5	35,6 (65°C)	41,3
Fatigue mécanique	-20	63	0,45	0,040	0,005	45,5	39,6 (88°C)	42,4
Fatigue thermomécanique	-20	46	0,46	0,041	0,06	41,5	37,4 (67°C)	41,9

L'essai de fatigue thermomécanique a eu pour conséquence une perte notable de module à 22°C et une baisse de $T'r$. Les baisses sont quasiment comparables à celle induite par le recuit de 3 h à 140°C. Les plots fatigués à 1 et 27 Hz montrent un léger effet tonneau, ce qui signifie que la partie extérieure des plots n'est pas sollicitée en compression simple, mais aussi en traction. Une étude purement mécanique et par éléments finis permettrait de déterminer les différents types de sollicitation subis par le bord du plot à mi-hauteur et les déformations réelles lorsque l'échantillon est en compression et manifeste un effet tonneau.

- Modifications structurales en haut dans l'axe de révolution

Les évolutions morphologiques au milieu des surfaces planes des plots sont étudiées par DSC et représentées sur la **Figure V-17**. Les valeurs sont reportées dans le **Tableau V-5**. Ces points correspondent avant essai à une structure de cœur puisqu'il n'y a pas de gradient longitudinal.

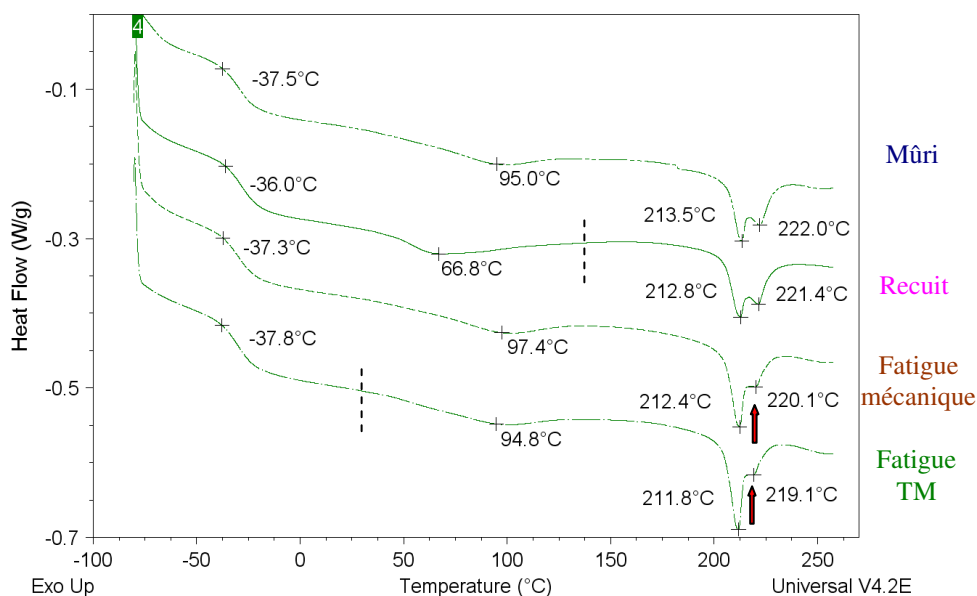


Figure V-17 – Thermogrammes DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons de hauts de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz.

Tableau V-5 – Caractéristiques thermiques DSC (10°C/min, 1^{er} passage) d'échantillons de hauts de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz. T_{gSR} est mesurée au maximum de l'endotherme large.

	T _{gss} (°C)	x _H (%)	T _{gSR} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	ΔH _{m2} (J/g)	ΔH _{m1+2} (J/g)
Mûri	-38	14	95	213	222	4,3	3,8	8,1
Recuit	-36	16	67	213	221	4,1	3,5	7,6
Fatigue mécanique	-37	15	97	213	220	5,3	2,8	8,1
Fatigue thermomécanique	-38	14	95	212	219	5,3	2,6	7,9

Le recuit est homogène à 140°C. Les modifications structurales sont identiques à celles observées à cœur. Comme à cœur, la fatigue mécanique a eu pour unique conséquence une baisse d'intensité du second pic de fusion.

Enfin, on peut remarquer que pour un plot soumis au test de fatigue thermomécanique classique, un échantillon prélevé au centre d'une face du plot en contact avec le mors subit bien la même sollicitation mécanique que le reste du plot, tout en ne dépassant pas 35°C. La structure après fatigue à 1 Hz et à 27 Hz est identique au milieu des faces planes. Cette zone de l'échantillon subit donc un essai de fatigue mécanique (sans autoéchauffement) à 27 Hz.

La comparaison avec la courbe obtenue à 1 Hz montre qu'à part ses éventuels effets thermiques, la fréquence de sollicitation n'a quasiment aucune influence.

- Gradients de morphologie

Les diffractogrammes à cœur de chacun des 4 plots de cette étude sont comparés sur la **Figure V-18**. Après exploitation des diffractogrammes SAXS, les évolutions des distances caractéristiques, suivant les gradients longitudinal et radial, sont représentées pour les lamelles (**Figure V-19**) et les nodules (**Figure V-20**) et comparées aux matériaux matures, ayant subi un recuit et ayant subi un essai de fatigue mécanique à 1 Hz.

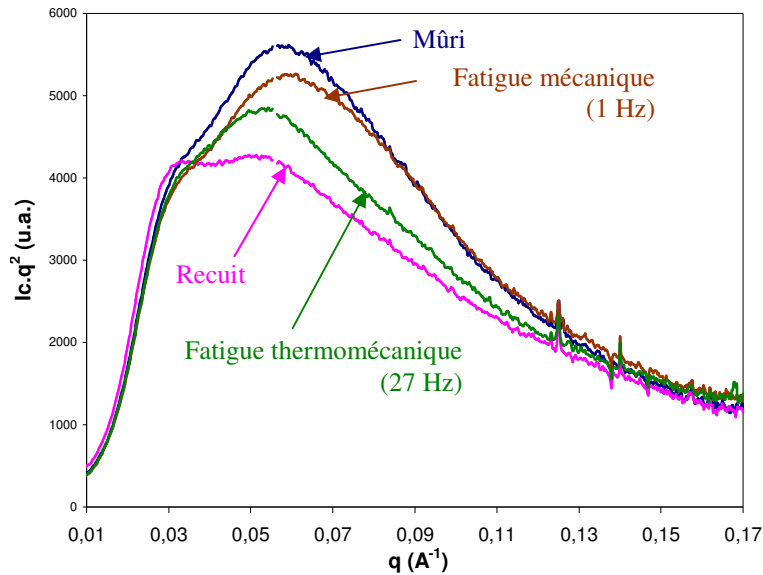


Figure V-18 – Diffractogrammes (avec correction de Lorentz) effectués à cœur de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz.

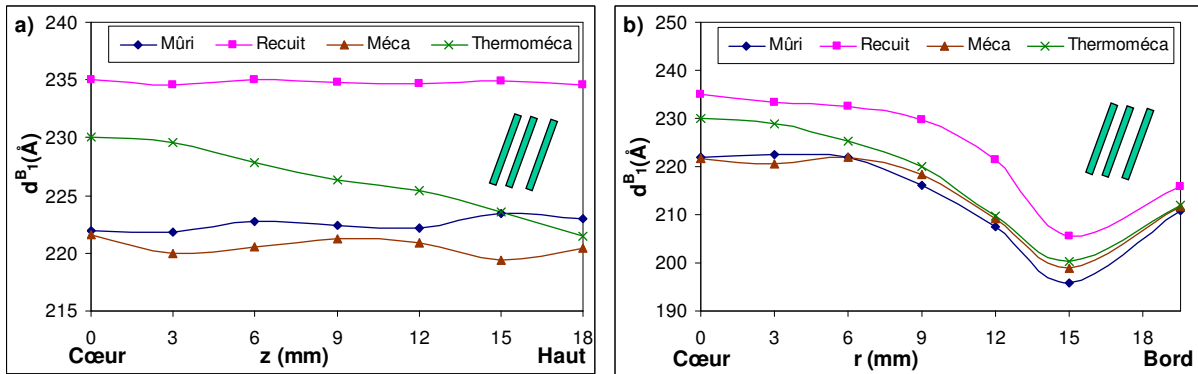


Figure V-19 – Distance caractéristique d_1^B pour les lamelles suivant a) le gradient longitudinal (selon z) et b) le gradient radial (selon r) de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz.

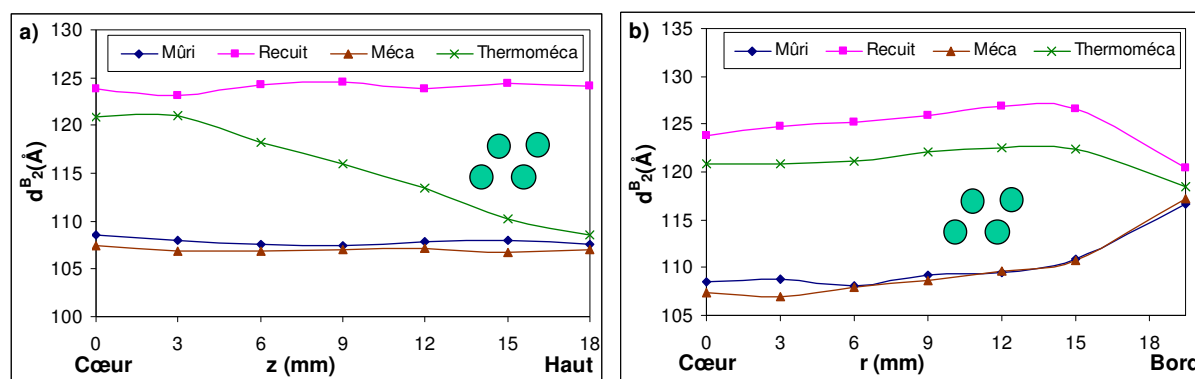


Figure V-20 – Distance caractéristique d_2^B pour les nodules suivant a) le gradient longitudinal (selon z) et b) le gradient radial (selon r) de plots matures de la formulation PP008 (35% SR) : comparaison entre un plot mûri non sollicité, un plot ayant subi un recuit de 3h à 140°C, un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 1 Hz et un plot ayant subi un essai de fatigue sous 4 kN à 27 Hz.

Quelle que soit la zone considérée, la fatigue mécanique a peu d'influence sur la structure du matériau à l'échelle nanométrique. Par contre, le recuit de 3h à 140°C a une fois de plus été le test le plus sévère et a eu pour conséquence une augmentation de 10 à 15 Å des distances caractéristiques d_1^B et d_2^B . C'est la seule sollicitation qui induise des modifications en haut du plot. Le cas du plot ayant subi l'essai de fatigue thermomécanique est plus complexe en raison des gradients thermiques expérimentaux. Son cœur, stabilisé à 140°C, a une morphologie proche de celle du cœur recuit à 140°C. Le bord, stabilisé vers 70°C, a une structure intermédiaire entre l'échantillon non sollicité et l'échantillon recuit à 140°C. Au centre des surfaces planes, stabilisé vers 35°C en contact avec les mors d'acier, la morphologie n'est pas modifiée. Entre ces positions, on retrouve des gradients de morphologie correspondant aux gradients thermiques observés dans le plot stabilisé thermiquement durant l'essai de fatigue thermomécanique.

Cette étude a permis de mettre en lumière le rôle primordial de la température sur les changements structuraux à l'échelle nanométrique, avec des conséquences macroscopiques. Le passage de la T_{gSR} a pour effet de dissoudre une partie des SR préalablement sous forme de nodules amorphes dans la matrice souple, mais également de diffuser des SS dans les nodules rigides non dissous. La dissolution est confirmée par la baisse de l'intensité du pic de diffusion (**Figure V-18**). Ce micromélange de phases a pour conséquence, à l'échelle macroscopique, une baisse du module à 22°C. Les lamelles sont également légèrement affectées par ce recuit, avec une dissolution partielle qui pourrait avoir lieu aux interfaces avec la phase souple.

La fatigue mécanique, c'est-à-dire sans élévation de température, n'a pas d'influence sur la structure nanométrique du matériau.

La fatigue thermomécanique cumule les effets des deux sollicitations : thermique et mécanique. L'essai de fatigue thermomécanique dure 3 h et a pour effets macroscopiques une perte de hauteur (de 0,4 mm), un léger effet tonneau et une perte de module (de 28,0 à 25,9 MPa). Dans la première demi-heure de l'essai, la température augmente dans le plot jusqu'à atteindre la stabilisation thermique. Le plot est ensuite sollicité pendant 2h30 sans changements de température dans le plot.

Un échantillon de la même formulation a subi un essai de fatigue limité à 50 000 cycles (soient 30 minutes) afin de déterminer l'importance de la montée en température sur les propriétés. Il s'avère que ce plot a d'ores et déjà subi une perte de hauteur (de 0,4 mm), un léger effet tonneau et une perte de module (de 28,0 à 26,1 MPa). Ainsi, nous pouvons conclure que la grande majorité des changements de propriétés est due au fait que le cœur du matériau atteint la température 140°C au bout de 30 minutes. Le temps que l'échantillon passe ensuite à cette température est très peu influant sur les propriétés.

Ceci montre bien qu'il faut réussir à limiter l'échauffement pour altérer au minimum la structure. Les études sur les refroidissements (**Partie III.3.3**) ont montré que différentes formulations ont la même capacité à dissiper la chaleur. Ainsi, le paramètre important est donc de limiter la génération de chaleur Q^+ dans le matériau, notamment en limitant la dissipation du travail mécanique W'' .

Reprenons à présent la modélisation de l'essai de fatigue. Il consiste à simuler l'autoéchauffement observé lors d'un essai de fatigue thermomécanique et a pour objectif de quantifier le taux de conversion en chaleur du travail mécanique dissipé.

V.2 Étude de la conversion en chaleur du travail mécanique dissipé à 10 Hz

Après avoir mis en évidence l'effet prépondérant du recuit sur les changements structuraux et son influence sur les propriétés lors d'un essai de fatigue thermomécanique, la modélisation thermique va être utilisée afin de simuler l'autoéchauffement sous contrainte d'un échantillon. Ensuite, la modélisation des transferts thermiques va permettre de quantifier la quantité d'énergie transformée en chaleur à chaque cycle de l'essai. Le comportement de la formulation PP sera ensuite comparé à celui du matériau souple.

V.2.1 Modélisation des échanges thermiques lors d'un essai de fatigue standard de la formulation PP013 (40% SR) sous 4,0 kN à 10 Hz

V.2.1.1 Approximation de la part d'énergie dissipée transformée en chaleur

L'échauffement d'une éprouvette au cours d'un essai de fatigue est dû à des mécanismes de dissipation d'énergie au sein du matériau.

Si on considère que *tout* le travail dissipé initial W'' (0,70 J/cycle) est transformé en chaleur et en supposant les conditions adiabatiques réalisées, on peut estimer l'élévation de température ΔT du matériau par l'Équation V-1 pour un cycle [RID-66] :

$$W'' = \rho \cdot C_p \cdot V \cdot \Delta T \quad \text{Équation V-1}$$

où $\rho_{PP008} = 1170 \text{ kg.m}^{-3}$ et $C_p = 1700 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ représentent respectivement la masse volumique et la capacité calorifique à pression constante du matériau. $V \approx 43 \text{ cm}^3$ est le volume de l'échantillon.

Cependant cette dernière équation ne peut pas modéliser l'élévation de température au sein du matériau, car les conditions ne sont pas adiabatiques et elle ne tient pas compte des échanges thermiques avec l'extérieur, mais permet tout de même de fixer une limite haute.

En première approximation en considérant que ρ et C_p sont indépendants de la température, pour la formulation PP dans les conditions de test de fatigue habituelles, on attend une vitesse d'échauffement de $0,08^\circ\text{C/s}$, soit une élévation de $24,6^\circ\text{C}$ en 5 minutes. Expérimentalement, une élévation en température de 14°C est observée au cours des 5 premières minutes du test de fatigue, ce qui donnerait une proportion d'environ 55 % de l'énergie dissipée en début d'essai qui se transforme sous forme de chaleur. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de calculs d'Angèle Chomard [CHO-97], qui trouvait également un taux de transformation initial de 55% pour un SPU à base polyester.

Kogelnik *et al.* [KOG-90] ont travaillé sur la prédiction de l'autoéchauffement final en fonction de l'énergie dissipée par cycle dans l'échantillon. Ils ont supposé que la totalité du travail mécanique dissipé se transforme sous forme de chaleur. Ils ont également isolé thermiquement les contacts avec les mors et supposé que la seule perte d'énergie se fait par échange convectif sur la surface de l'échantillon. Avec ces hypothèses, on arrive à l'Équation V-2.

$$T_{\text{cœur}} = \frac{W'' \cdot f \cdot R^2}{4 \cdot V \cdot \lambda} \left(1 + \frac{2 \cdot \lambda}{h \cdot R} \right) + T_{\text{ambiante}} \quad \text{Équation V-2}$$

où $\lambda = 0,22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $h = 10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ le coefficient de convection (estimé constant avec la température), $T_{\text{ambiante}} = 25^\circ\text{C}$ et $R = 39 \text{ mm}$.

Dans le cas de la formulation PP, si 100% du travail dissipé initial se transformait sous forme de chaleur, alors la température à cœur à la stabilisation présumée serait de 625°C . Si 50% du travail était converti en chaleur, alors la température atteindrait 325°C à cœur. Ces températures théoriques sont très supérieures à la température de fusion des domaines rigides organisés et également très supérieures à la température réelle de stabilisation de l'échantillon à cœur, qui est de 100°C pour un plot de la formulation PP013 (40% SR), sollicité à 27 Hz.

Ceci confirme l'importance des mors d'acier dans les échanges de chaleur dans le système. Les refroidissements sans mécanique effectués avec et sans contacts avec les mors d'acier l'avaient déjà en partie montré. Les équations proposées par *Kogelnik et al.* ne peuvent donc pas être utilisées dans notre système. L'utilisation d'un logiciel plus complet, tel que *Comsol Multiphysics*[®], est donc nécessaire pour prendre en compte tous les échanges thermiques.

La modélisation des échanges thermiques mise en place sous *Comsol Multiphysics*[®] a un double objectif :

- simuler l'autoéchauffement sous contrainte et les gradients thermiques ;
- déterminer le taux de conversion sous forme de chaleur à chaque cycle de l'essai.

V.2.1.2 Expressions possibles du terme source pour simuler l'autoéchauffement

L'essai de fatigue thermomécanique standard à 10 Hz sur un échantillon de la formulation PP (40% SR) a été présenté dans la **Partie II.2.2**. L'évolution de la température en différentes positions du plot y est décrite, ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques tout au long de l'essai.

Les propriétés thermophysiques du matériau, entre 20°C et 160°C , ont été déterminées dans la **Partie III.3.1** pour un échantillon de PP à 35% SR. Nous pouvons admettre que ces propriétés sont très proches pour le cas où le taux de SR est de 40%. La simulation des échanges thermiques par convection avec l'air et par rayonnement a été validée, dans la même gamme de température, dans la **Partie III.3.2**.

Les échanges thermiques aux contacts entre le matériau polyuréthane et les mors d'acier sont conductifs et sont quantifiés au moyen d'une résistance thermique de contact (RTC). Le coefficient d'échanges ou conductance h_{RTC} a été fixé à $1000 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. La simulation des contacts avec les mors en acier par une résistance thermique de contact a été validée dans la **Partie III.3.3**.

La géométrie et l'ensemble des échanges sont récapitulés dans la **Figure III-83**. On note la symétrie plan à mi-hauteur du plot et la symétrie de révolution. La prise en compte de ces symétries dans le logiciel *Comsol Multiphysics*[®] permet de simplifier la géométrie et les calculs (**Figure III-87**).

L'autoéchauffement du plot sous contrainte sera simulé à l'aide d'un terme source Q^+ . Cette source est répartie dans tout le volume du plot. *Comsol Multiphysics*[®] étant un logiciel

de calculs par éléments finis, chaque élément de volume dV du plot dissipe une quantité de chaleur dQ . Dans le logiciel *Comsol Multiphysics*[®], Q^+ a la dimension d'une puissance par unité de volume (W/m^3). Le terme source Q peut également être exprimé en *Joules par cycle* pour le volume total du plot et ainsi être comparé au travail mécanique dissipé W'' (Équation V-3).

$$Q(J/cycle) = Q^+ \cdot (W/m^3) \cdot V(m^3) / f(Hz) \quad \text{Équation V-3}$$

Il faut à présent décider de l'expression du terme source Q . Trois pistes ont été explorées :

- un terme source constant Q ;
- un terme source lié à la température sous la forme $Q=b-a.T$. Cette expression, avec une pente négative, est à comparer avec l'évolution du travail dissipé W'' avec la température à cœur lors d'un essai de fatigue (Figure II-34) ;
- un terme source lié à l'évolution thermique réelle des propriétés mécaniques du matériau, et plus précisément à la complaisance de perte sous la forme $Q=n.J''(T)$.

V.2.1.2.1 Terme source constant

Initialement, l'échantillon, ainsi que tout le reste du système, se trouve à 25°C. Expérimentalement, la température se stabilise à cœur à 65°C. Une quantité de chaleur Q est ajoutée, de manière uniforme dans tout le volume du plot, à une fréquence de 10 Hz et pendant 7200 s. Le résultat de la simulation, avec $Q= 0,327$ J/cycle ajoutés à 10 Hz pendant 7200 s, est représenté sur la Figure V-21.

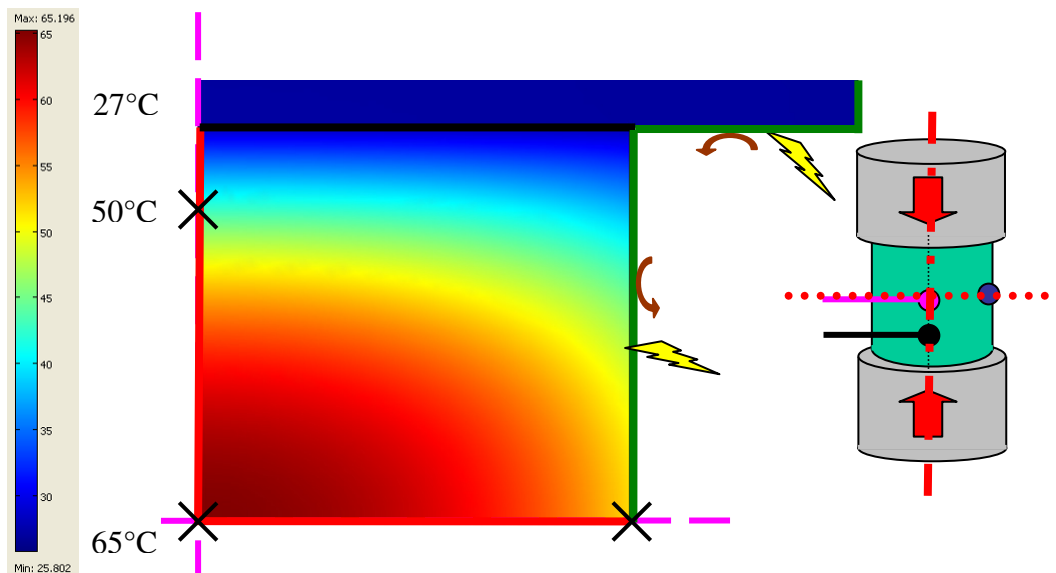


Figure V-21 – Cartographie thermique à $t = 7200$ s d'un quadrant de plot, entre les mors d'acier, initialement homogène à $T_i = 25^\circ C$ avec un terme source $Q=0,327$ J/cycle à 10 Hz.

Les résultats sont multiples : 1) en raison du caractère isolant thermique du matériau, la zone la plus chaude trouve au cœur de l'échantillon ; 2) les échanges par convection avec l'air, rayonnement et conduction avec les mors d'acier permettent de simuler des gradients thermiques ; 3) l'échauffement des mors d'acier est faible (+2°C environ).

- Approximations des taux de conversion en chaleur avec Comsol®

En supposant que 100% du travail mécanique dissipé $W''_{\text{initial}} = 0,70 \text{ J/cycle}$ est converti sous forme de chaleur, alors la simulation prévoit une température de stabilisation à cœur de 107°C (Figure V-22). Expérimentalement, au cours de l'essai de fatigue la baisse de W'' est importante puisque $W''_{\text{final}} = 0,40 \text{ J/cycle}$. Si cette quantité d'énergie était dissipée dans le plot à chaque cycle, la modélisation conduirait à une stabilisation à 74°C à cœur. Pour que la simulation prévoit une stabilisation à 65°C , il faut $Q = 0,327 \text{ J/cycle}$, ce qui correspond à un rapport $Q / W''_{\text{final}} = 82\%$.

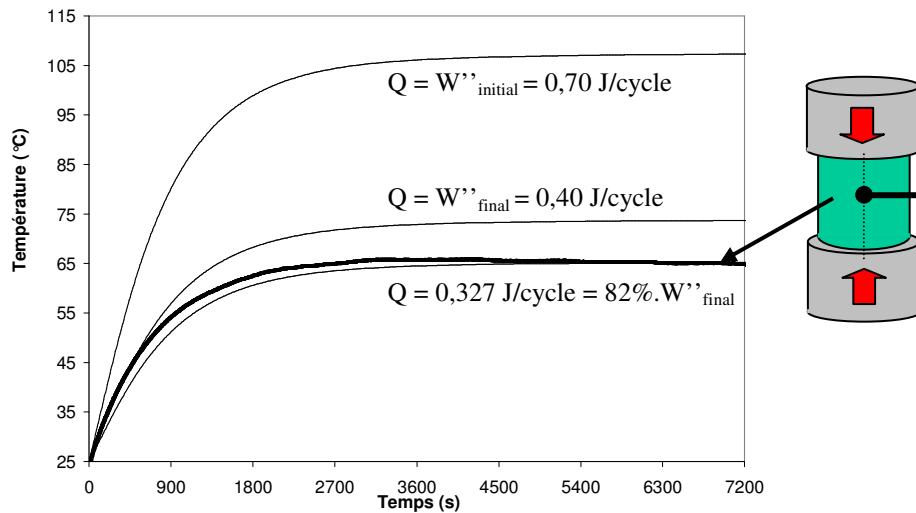


Figure V-22 – Comparaison de l'évolution de la température expérimentale au centre du cylindre (en traits épais) avec la simulation pour différentes valeurs de Q : $0,70 \text{ J/cycle}$, $0,40 \text{ J/cycle}$ et $0,327 \text{ J/cycle}$ (en traits fins), au cours d'un essai de fatigue standard sur PP (40% SR) à 10 Hz .

Pour une sollicitation à 10 Hz d'un échantillon de la formulation PP (40% SR), la valeur initiale du travail dissipé W'' permet de placer une limite haute de la température de stabilisation, mais assez éloignée de la valeur réelle.

On remarque qu'une bonne simulation des 10 premières minutes de l'essai est obtenue avec $Q = 0,40 \text{ J/cycle}$, soit un taux de conversion $Q / W''_{\text{final}} = 57\%$. Cette valeur est très proche des approximations adiabatiques effectuées précédemment et montre le caractère quasi-adiabatique du système au début de l'essai.

Une bonne simulation de la stabilisation thermique à 65°C permet d'en déduire qu'environ 82% du travail dissipé est converti sous forme de chaleur à la fin de l'essai.

- Simulation des gradients thermiques

La température simulée en différents points de l'échantillon (Figure V-21) est comparée, sur la Figure V-23, aux températures expérimentales pour les mêmes positions des thermocouples.

La valeur de Q est constante au cours de l'essai et ajustée à $Q = 0,327 \text{ J/cycle}$ pour stabiliser à 65°C à cœur. On observe dans un premier temps que la montée initiale en température est légèrement sous-estimée. Ensuite, le gradient longitudinal est très bien simulé puisque la température du bord est de 50°C avec une imprécision de 1°C . Le gradient radial est légèrement moins bon (simulation de 52°C contre environ 48°C expérimentalement). Cette température est aussi plus difficile à mesurer.

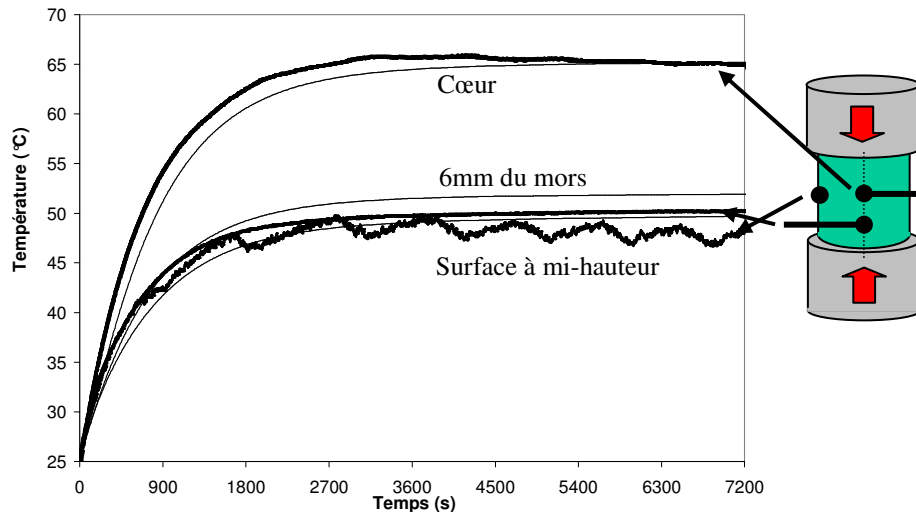


Figure V-23 – Comparaison des températures expérimentales (en traits épais) et simulées avec $Q = 0,327 \text{ J/cycle}$ (traits fins) au centre du cylindre, à 6mm du mors d'acier et à mi-hauteur sur la surface au cours d'un essai de fatigue standard sur PP (40% SR) à 10 Hz.

Essayons à présent d'utiliser une expression du terme source liée à la température, afin de dissiper plus de chaleur lorsque le matériau est à température ambiante, conformément au fait que W'' diminue au cours de l'essai, et donc de mieux simuler la montée en température de l'échantillon.

V.2.1.2.2 Terme source lié à la température

Dans le cas de cette expression du terme source, la dissipation de chaleur est plus importante à « froid » et plus faible à « chaud ». Cette expression a pour avantage d'avoir 2 paramètres ajustables 'a' et 'b', qui vont permettre de mieux simuler à la fois la montée initiale en température et la température de stabilisation.

La simulation obtenue avec une expression de $Q = b - a.T = 0,195 - 0,00135.T$, avec T en °C, est comparée aux résultats expérimentaux aux mêmes positions (**Figure V-24**).

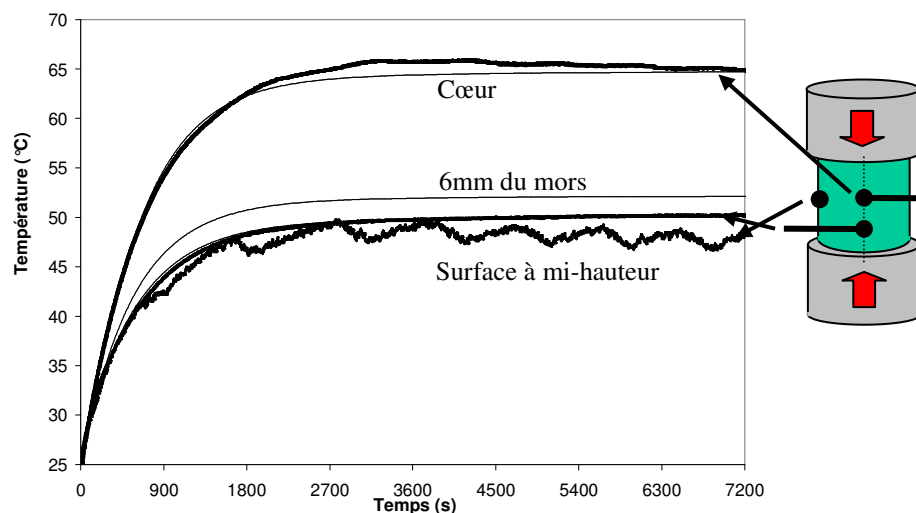


Figure V-24 – Comparaison des températures expérimentales (en traits épais) et simulées avec $Q = 0,195 - 0,00135.T$, avec T en °C (traits fins), au centre du cylindre, à 6mm du mors d'acier et à mi-hauteur sur la surface au cours d'un essai de fatigue standard sur PP (40% SR) à 10 Hz.

Avec 2 paramètres ajustables, la simulation de la montée en température est fortement améliorée. Le gradient longitudinal est également amélioré, mais le gradient radial reste inchangé.

Utilisons à présent une expression qui prenne en compte les propriétés réelles du matériau, ainsi que leurs évolutions avec la température.

V.2.1.2.3 Terme source lié à l'évolution thermique des propriétés mécaniques dynamiques de la formulation PP

La dernière expression du terme source étudiée est liée aux propriétés mécaniques du matériau, par la complaisance de perte $J'' = \frac{\sin \delta}{E_{dyn}} = \frac{\tan \delta}{E''}$, qui dépend de la température. Les expériences de DMA effectuées sur une plaque, un bord et un cœur de plot (Figure III-28) permettent de mesurer l'évolution de la complaisance de perte avec la température pour la formulation PP008 (35% SR, Figure V-25).

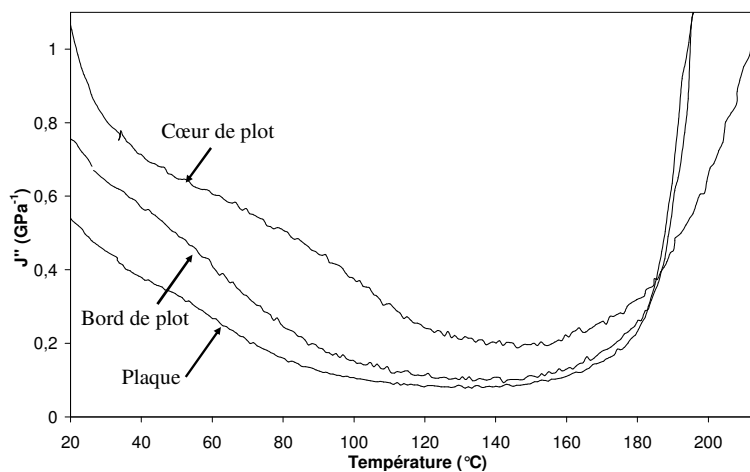


Figure V-25 – Évolution de la complaisance de perte J'' avec la température calculée à partir des expériences de DMA obtenues avec des échantillons de plaque, bord et cœur de plot de PP (35% SR) mature (Figure III-28) (0,1% de déformation, vitesse de chauffe 3°C/min, fréquence 1Hz).

Pour les trois échantillons, trois domaines peuvent être mis en évidence :

- une baisse de $J''(T)$ de la température ambiante jusqu'à 100 ou 120°C. Cette tendance concorde avec la baisse expérimentale du travail dissipé W'' avec l'augmentation de la température à cœur du plot lors d'un essai de fatigue thermomécanique. Elle valide également l'utilisation d'une expression du terme source sous la forme $Q = b-a.T$.
- une valeur sensiblement constante de 100 ou 120°C jusqu'à environ 160°C.
- une augmentation à partir de 160°C qui devient très importante à partir de 180°C.

Ainsi, l'utilisation de ce type d'expression du terme source sous *Comsol Multiphysics*[®] peut permettre de simuler la non-stabilisation thermique des échantillons en fatigue thermomécanique.

Il est donc nécessaire de déterminer l'évolution thermique de la complaisance de perte dans les conditions de fatigue. Pour cela, un plot a subi un essai non cumulatif, hors du domaine linéaire, de quelques cycles de fatigue (à 27 Hz sous 4 kN, soit 3,3 MPa et environ 10% de déformation). Le plot est homogène en température pour chaque température de mesure. Les propriétés mécaniques des cycles sont extraites à chaque température et permettent de représenter l'évolution (sans endommagement) de la complaisance de perte J'' d'un plot de la formulation PP (40% SR) avec la température (**Figure V-26**).

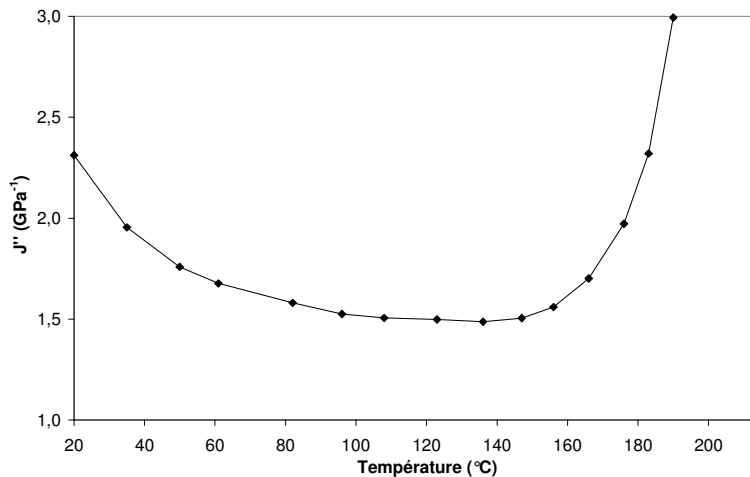


Figure V-26 – Évolution de la complaisance de perte J'' avec la température calculée à partir des cycles de fatigue effectués sur un plot de la formulation PP (40% SR) mature (4 kN, température homogène, $R=0,1$, fréquence 27Hz).

Les trois domaines observés sur la **Figure V-25** sont également présents pour une sollicitation hors du domaine viscoélastique linéaire. La complaisance de perte minimale est plus importante : $1,5 \text{ GPa}^{-1}$ contre environ $0,1 \text{ GPa}^{-1}$ en DMA.

A noter que cette expérience a également été réalisée à une fréquence de 19 Hz ($F_0=4\text{kN}$) et avec une force maximale de 2 kN (à 27 Hz). Dans les deux cas, les valeurs de $J''(T)$ sont un peu plus faibles, mais ont des tendances tout à fait identiques. Nous utiliserons donc cette expression déterminée sous 4 kN à 27 Hz pour étudier les essais de fatigue thermomécanique réalisés à 10 Hz. Les calculs suivant n'en sont absolument pas affectés.

La valeur de n dans l'expression du terme source $Q=n.J''(T)$ est ajustée afin de simuler une stabilisation thermique à 65°C à cœur de l'échantillon.

Le meilleur résultat est obtenu avec $n = 1,87$. La simulation obtenue avec $n = 1,87$ est ensuite comparée aux résultats expérimentaux aux mêmes positions (**Figure V-27**).

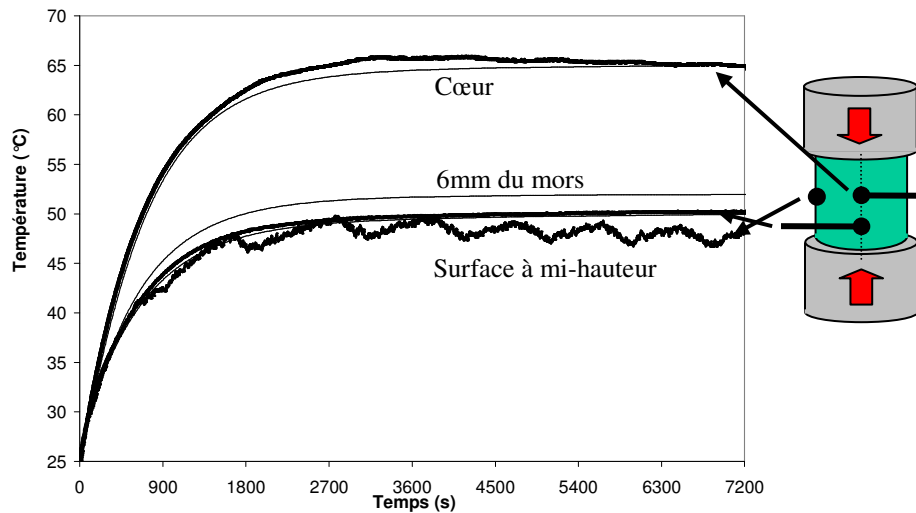


Figure V-27 – Comparaison des températures expérimentales (en traits épais) et simulées avec $Q = 1,87.J''(T)$, avec $J''(T)$ en GPa^{-1} (traits fins), au centre du cylindre, à 6mm du mors d'acier et à mi-hauteur sur la surface au cours d'un essai de fatigue standard sur PP (40% SR) à 10 Hz.

Avec un seul paramètre ajustable, la simulation de la montée en température est meilleure qu'avec un terme source constant. Le gradient longitudinal est également amélioré, mais le gradient radial reste inchangé.

L'expression du terme source en fonction des propriétés mécaniques du matériau a une potentialité supplémentaire. En effet, à partir de 160°C environ, la complaisance de perte commence à diverger en raison de la fusion des domaines rigides organisés dans le matériau (Figure V-26). L'augmentation du paramètre n de l'expression du terme source permet de simuler le passage de la stabilité thermique à la non-stabilité thermique. Sur la Figure V-28, le passage de n de 8 à 8,5 puis 9 montre clairement ce résultat.

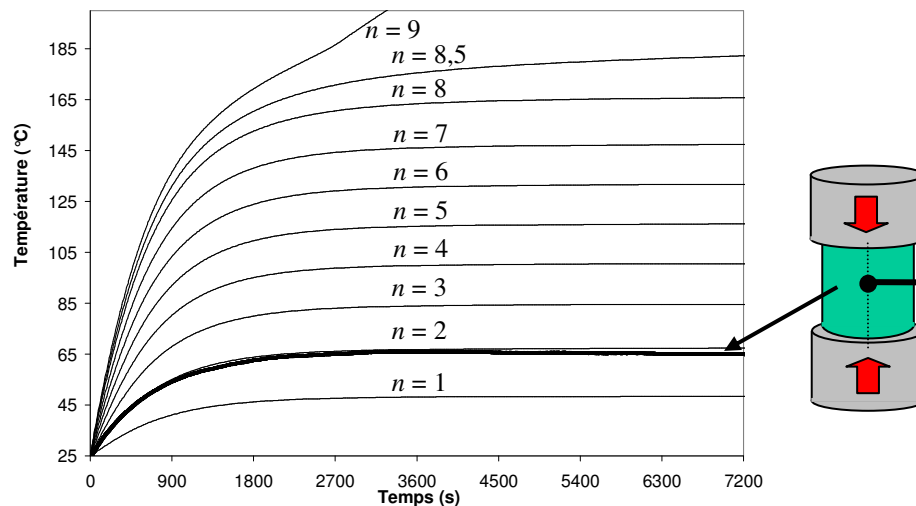


Figure V-28 – Comparaison de l'évolution de la température expérimentale au centre du cylindre (en trait épais) avec la simulation pour différentes valeurs de n dans l'expression de $Q=n.J''(T)$: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 8,5 et 9 (en traits fins), au cours d'un essai de fatigue standard sur PP (40% SR) à 10 Hz.

Bilan des expressions possibles du terme source :

L'expression constante du terme source Q permet de simuler l'autoéchauffement d'un échantillon en fatigue thermomécanique mais la pente initiale est sous-estimée.

L'expression sous la forme $b-a.T$ est liée à la baisse du travail dissipé expérimental W'' avec l'augmentation de la température à cœur de l'échantillon pendant un essai de fatigue thermomécanique. Avec 2 paramètres ajustables, elle fournit le meilleur ajustement des courbes expérimentales.

L'expression sous la forme $n.J''(T)$ est la plus complète. Elle prend en compte l'évolution thermique des propriétés mécaniques réelles du matériau dans les conditions de fatigue et permet, avec un seul paramètre ajustable, d'avoir un bon accord avec les résultats expérimentaux à la fois pour la pente initiale et la température de stabilisation.

V.2.1.3 Taux de conversion en chaleur du travail mécanique lors d'un essai de fatigue à 10 Hz

A présent que la température a été simulée en tout point de l'échantillon grâce à l'introduction d'un terme source, le logiciel *Comsol Multiphysics*[®] permet d'intégrer l'énergie dissipée sous forme de chaleur Q à chaque cycle. Le calcul de cette intégrale à chaque cycle est représenté sur la **Figure V-29** et ce pour chacune des 3 expressions du terme source Q .

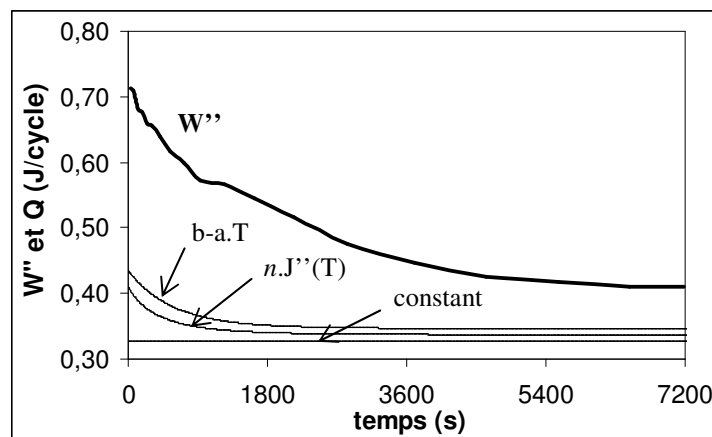


Figure V-29 – Suivi du travail mécanique dissipé expérimental W'' (en trait épais) et comparaison avec l'évolution du terme source Q intégré pour les 3 expressions (en traits fins) : constant, sous la forme $b-a.T$ et sous la forme $n.J''(T)$, au cours d'un essai de fatigue standard sur PP (40% SR) à 10 Hz.

Avec un terme source constant, on retrouve bien une valeur de $Q = 0,327$ J/cycle. Avec les deux autres expressions du terme source, la quantité de chaleur dissipée est plus importante au début de l'essai, c'est-à-dire lorsqu'au moins une partie de l'échantillon est à température faible.

Le taux de conversion en chaleur est calculable en comparant la quantité de chaleur dissipée Q au travail mécanique dissipé W'' . Le taux de conversion Q/W'' est calculé pour chacune des 3 expressions du terme source et représenté sur la **Figure V-30**.

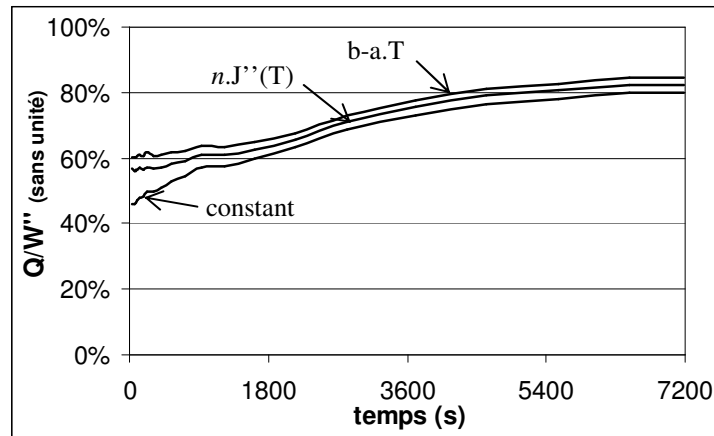


Figure V-30 – Suivi du taux de conversion du travail mécanique dissipé expérimental en chaleur : Q/W'' (en traits fins) pour les 3 expressions du terme source : constant, sous la forme $b-a.T$ et sous la forme $n.J''(T)$, au cours d'un essai de fatigue standard sur PP (40% SR) à 10 Hz.

L'expression du terme source constant ne simule pas bien la montée en température, le taux de conversion qui en découle est donc sous-estimé. Les deux autres expressions font apparaître un taux de conversion initial de 60% environ. Ce résultat peut être comparé aux approximations qui ont données un taux de conversion au début de l'essai de 55%. Dans les premières minutes du test, les conditions adiabatiques dans le plot se vérifient.

Le reste du travail dissipé est donc affecté à des changements structuraux. Des changements structuraux liés à la mécanique seule ont été identifiés dans la **Partie V.1.3** et pourraient être liés à une réorganisation des sphérolites formées de lamelles rigides.

Pour les trois expressions, le taux de conversion se stabilise à la fin de l'essai entre 80 et 85%. Lorsque le matériau est stabilisé en température et que l'énergie mécanique dissipée est constante, on pourrait s'attendre à une conversion totale de l'énergie mécanique dissipée en chaleur puisqu'il n'y a plus de changements des propriétés [MOL-96] [HAN-99].

Cette valeur du taux de conversion final de la formulation PP sera discutée dans la partie suivante dans laquelle le taux de conversion du matériau souple sera également calculé. Ce matériau, ne contenant pas de SR, ne subit pas de réorganisation mécanique et devrait donc convertir la totalité du travail mécanique dissipé en chaleur.

V.2.2 Comportement en fatigue du matériau souple lors d'un essai sous 2 kN à 10 Hz

Cette partie a pour but de déterminer le taux de conversion en chaleur d'un échantillon du matériau souple, modèle, sollicité sous 2,0 kN ($R=0,1$) à 10 Hz. Le matériau souple est sollicité à une force plus faible car son module est plus faible que celui de la formulation PP (40% SR) : 62,5 MPa pour PP contre 6,3 MPa pour le matériau souple à 35°C (**Figure III-26**).

- Suivi de l'autoéchauffement

L'évolution de la température à cœur de l'échantillon souple modèle, sollicité à 10 Hz entre 200 et 2000 N, est reportée sur la **Figure V-31**. Elle se stabilise à 50°C.

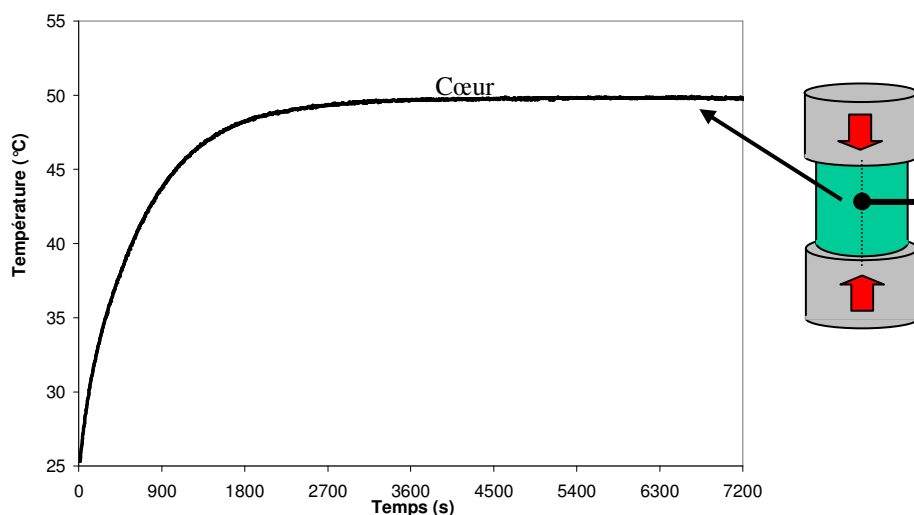


Figure V-31 – Évolution de la température au centre du cylindre au cours d'un essai de fatigue standard à 10 Hz entre 200 et 2000 N d'un plot du matériau souple modèle.

- Suivi des propriétés mécaniques

L'analyse des cycles d'hystérésis permet de suivre les propriétés du matériau tout au long de l'essai : l'angle de perte δ , le module dynamique E_{dyn} (**Figure V-32**) et le travail mécanique dissipé par cycle W'' (**Figure V-33**).

Le matériau souple, qui ne comporte aucun segment rigide, a un module dynamique faible (environ 7,5 MPa contre 60 MPa pour la formulation PP (40% SR)). L'amortissement initial est très faible (0,03 contre 0,13 pour la formulation PP (40% SR)).

Le module dynamique augmente avec la température à cœur de l'échantillon. Ce comportement a déjà été caractérisé par une expérience de DMA sur le matériau souple (**Figure III-14**). L'amortissement diminue avec l'autoéchauffement du matériau lors de l'essai de fatigue thermomécanique. Une baisse de l'amortissement est effectivement observée en DMA.

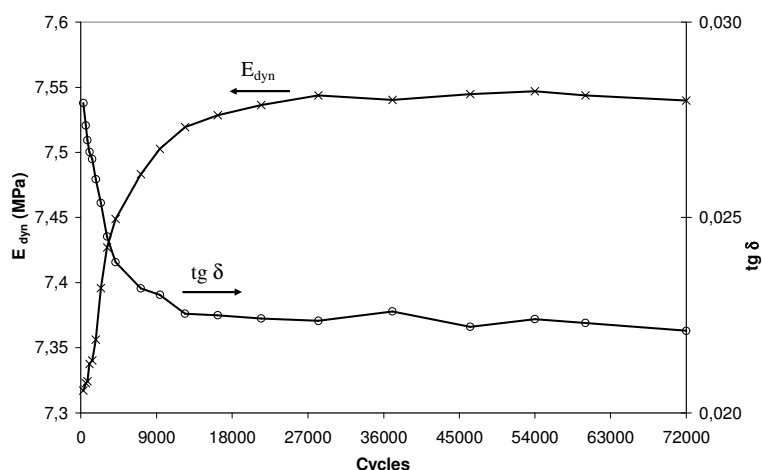


Figure V-32 – Evolution du module dynamique E_{dyn} et de l'amortissement $tg \delta$ au cours d'un essai de fatigue à 10 Hz entre 200 et 2000 N d'un plot du matériau souple modèle.

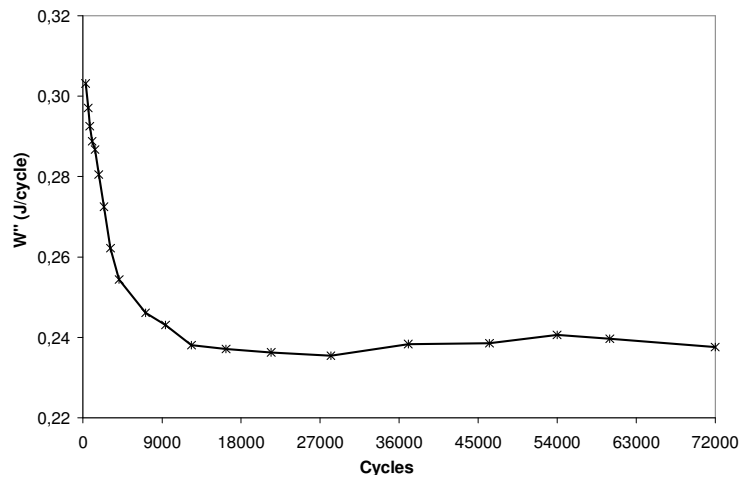


Figure V-33 – Evolution du travail dissipé W'' (en J/cycle) au cours d'un essai de fatigue à 10 Hz entre 200 et 2000 N d'un plot du matériau souple modèle.

- Modélisation de l'autoéchauffement avec Comsol® (Q constant & $b \cdot a \cdot T$)

En supposant que 100% du travail mécanique dissipé $W''_{\text{initial}} = 0,30$ J/cycle est converti sous forme de chaleur, alors la simulation prévoit une température de stabilisation à cœur de 62°C (Figure V-34). Au cours de l'essai de fatigue, le travail mécanique dissipé par cycle se stabilise à $W''_{\text{final}} = 0,24$ J/cycle. Cette quantité d'énergie dissipée dans le plot à chaque cycle mène selon la modélisation à une stabilisation à 54°C à cœur. Pour que la simulation prévoise une stabilisation à 50°C , il faut $Q = 0,205$ J/cycle, ce qui correspond à un rapport $Q / W''_{\text{final}} = 85\%$. Ce résultat est identique au cas de la stabilisation thermique de la formulation PP (40% SR).

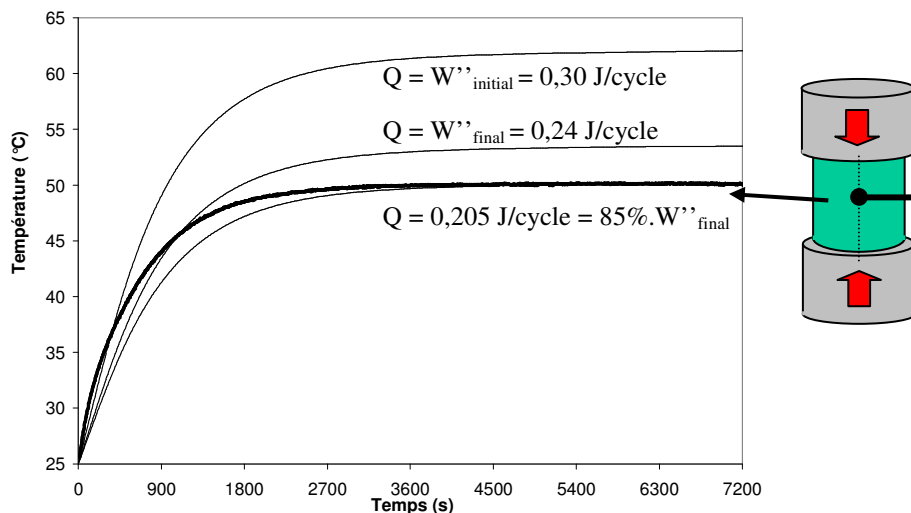


Figure V-34 – Comparaison de l'évolution de la température expérimentale au centre du cylindre (en traits épais) avec la simulation pour différentes valeurs de Q : 0,30 J/cycle, 0,24 J/cycle et 0,205 J/cycle (en traits fins), au cours d'un essai de fatigue standard sur un plot du matériau souple modèle.

Afin d'améliorer la simulation de la montée en température, l'expression du terme source sous la forme $b \cdot a \cdot T$ a été utilisée. Les 2 paramètres ajustables 'a' et 'b' permettent d'ajuster à la fois la montée initiale en température et la stabilisation.

La simulation obtenue avec une expression de $Q = b \cdot a \cdot T = 0,123 - 0,00085 \cdot T$, avec T en $^{\circ}\text{C}$, est comparée à la simulation effectuée avec un terme source constant à $Q = 0,205$ J/cycle et à la température expérimentale à cœur (Figure V-35). La simulation est excellente à partir de 900 s d'essai.

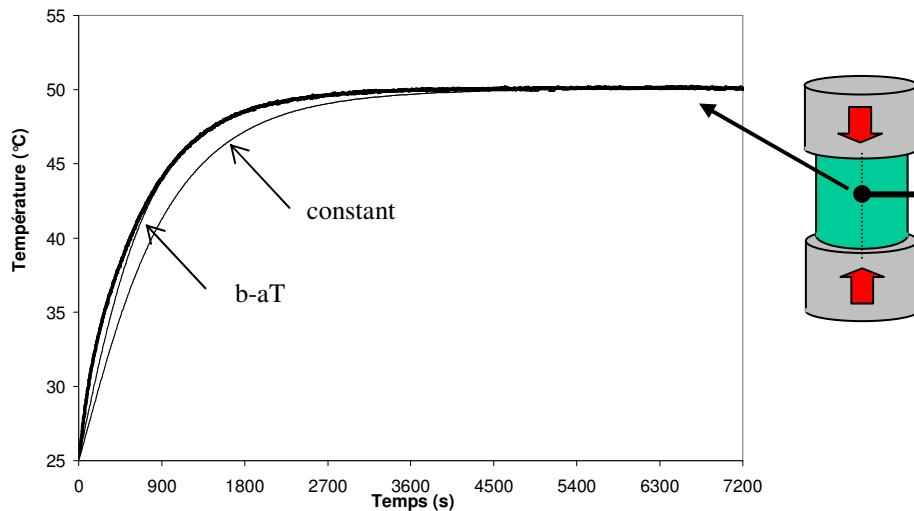


Figure V-35 – Comparaison de la température expérimentale au centre du cylindre (en traits épais) et simulées avec $Q = 0,205 \text{ J/cycle}$ et $Q = 0,195 - 0,00135.T$, avec T en $^{\circ}\text{C}$ (traits fins), au centre du cylindre, au cours d'un essai de fatigue standard sur un plot du matériau souple modèle.

L'expression du terme source Q en $n.J''(T)$ n'est pas utilisée car elle a été déterminée pour le matériau PP qui contient 40% de SR et que le matériau souple n'en contient pas.

- Taux de conversion en chaleur à 10 Hz pour le matériau souple

A présent que la température a été simulée en tout point de l'échantillon grâce à l'introduction d'un terme source, le logiciel *Comsol Multiphysics*[®] permet d'intégrer l'énergie dissipée sous forme de chaleur Q à chaque cycle. Le calcul de cette intégrale à chaque cycle est représenté sur la **Figure V-36** et ce pour chacune des 2 expressions du terme source Q utilisées.

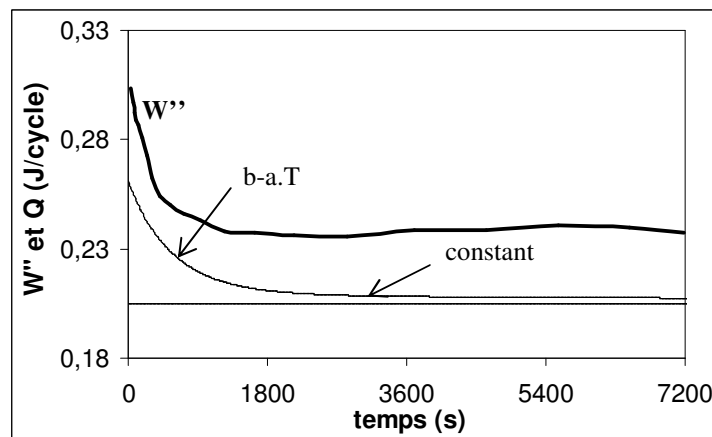


Figure V-36 – Suivi du travail mécanique dissipé expérimental W'' (en trait épais) et comparaison avec l'évolution du terme source Q intégré pour les 2 expressions utilisées (en traits fins) : constant et sous la forme $b-a.T$, au cours d'un essai de fatigue standard sur un plot du matériau souple modèle.

Avec un terme source constant, on retrouve bien une valeur de $Q = 0,205 \text{ J/cycle}$. Avec l'expression sous la forme $b-a.T$, la quantité de chaleur dissipée est plus importante au début de l'essai, c'est-à-dire lorsqu'au moins une partie de l'échantillon est à température faible. Le taux de conversion Q/W'' est calculé pour chacune des 2 expressions du terme source utilisées et représenté sur la **Figure V-37**.

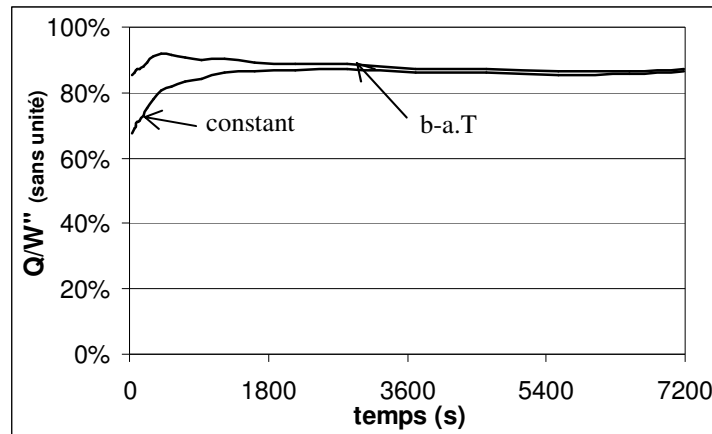


Figure V-37 – Suivi du taux de conversion du travail mécanique dissipé expérimental en chaleur : Q/W'' (en traits fins) pour les 2 expressions du terme source utilisées : constant et sous la forme b-a.T, au cours d'un essai de fatigue standard sur un plot du matériau souple modèle.

L'expression du terme source constant ne simule pas bien la montée en température, le taux de conversion qui en découle est donc sous-estimé. L'expression sous la forme b-a.T fait apparaître un taux de conversion initial de 85% environ et reste globalement constant tout au long de l'essai.

Dans le matériau souple, il n'y a pas de segments rigides, donc pas de changements structuraux pouvant être associés à un micromélange de phases au passage de la T_{gSR} . Ainsi, à tout instant, et pas seulement lorsque le matériau est stabilisé en température, on pourrait s'attendre à une conversion totale de l'énergie mécanique dissipée en chaleur. Ce n'est pas le cas expérimentalement puisque la valeur finale de 85% est de nouveau obtenue.

Il existe un autre paramètre thermique qui peut être pris en compte : le mouvement des parois du plot lors de la sollicitation. Ce mouvement peut induire une convection forcée qui fait augmenter la quantité d'énergie échangée avec l'air. Il serait nécessaire de calculer sa valeur en fonction de la vitesse de mouvement de la paroi, qui est liée à la fois au module de l'éprouvette et à la fréquence de l'essai. En augmentant les échanges avec l'air, le gradient thermique radial simulé pourrait être amélioré. Cette correction aura tendance à faire augmenter le taux de conversion en chaleur.

Il s'avère également nécessaire d'étudier la sensibilité de la mesure du travail mécanique dissipé pour en quantifier l'impact sur le taux de conversion en chaleur.

V.2.3 Sensibilité de la mesure lors des essais de fatigue

La formulation PP (40% SR) a été testée en fatigue sur différentes machines de fatigue hydrauliques afin d'étudier la sensibilité de la mesure des propriétés mécaniques dynamiques. Cette étude a été menée en exploitant les premiers cycles de fatigue sous 4 kN ($R=0,1$), lorsque la température peut encore être considérée comme homogène.

Pour tous les appareillages de fatigue, les signaux de Force et de Déplacement sont asynchrones. Un déphasage lié à la machine s'additionne donc au déphasage lié aux matériaux viscoélastiques étudiés. Ce déphasage de l'appareil peut être négligeable à faible fréquence, mais ne l'est absolument pas au-delà de 5 ou 10 Hz, et surtout à 27 Hz.

Les résultats obtenus sur l'appareillage de fatigue MTS 'Elastomer 831' situé à l'ENSAM Paris'Tech sont reportés dans les premières colonnes du **Tableau V-6**. La calibration du déphasage entre les signaux de force et de déplacement a été effectuée à une fréquence donnée, ici de 27 Hz. L'amortissement mesuré à 27 Hz est de **0,13** et le travail mécanique dissipé de **0,65 J/cycle**.

Les résultats obtenus sur la machine de fatigue Zwick HC25 située à Ulm sont regroupés dans les autres colonnes du **Tableau V-6** et l'évolution de l'amortissement avec la fréquence est représentée sur la **Figure V-38**. Sans la compensation du déphasage, c'est-à-dire dans le cas de l'exploitation des résultats bruts, une très forte augmentation de l'amortissement, et donc de W'' est obtenue avec la fréquence. A 27 Hz, l'amortissement mesuré est de **0,34** et le travail mécanique dissipé de **1,50 J/cycle**. Une correction de la raideur a également été effectuée. Pour un capteur de force placé sur le vérin mobile, l'accélération de la masse d'acier se trouvant entre le capteur de force et l'échantillon a une influence sur la force mesurée et doit être compensée, soit par l'intermédiaire d'un accéléromètre, soit mathématiquement, à chaque fréquence, en connaissant cette masse.

Afin de déterminer puis retirer la contribution du déphasage lié à l'appareillage, un ressort, purement élastique et de raideur 1,5 kN.mm, a été testé de la même manière que l'échantillon de la formulation PP.

La soustraction du déphasage lié à la machine permet d'obtenir la contribution du matériau. A 27 Hz, l'amortissement est alors de **0,09** et le travail mécanique dissipé de **0,43 J/cycle**.

Tableau V-6 – Propriétés extraites des cycles de fatigue effectués sur un échantillon de la formulation PP (40% SR) sous 4 kN et R=0,1, avec différents appareillages de fatigue à 25°C : machine MTS de l'ENSAM Paris'Tech et machine Zwick située à Ulm (Allemagne). Pour celle-ci, les résultats sont reportés avant et après correction.

f (Hz)	MTS ENSAM			ZWICK Ulm					
	E_{dyn} (MPa)	tg δ	W'' (J/cycle)	avant correction			après correction		
	E_{dyn} (MPa)	tg δ	W'' (J/cycle)	E_{dyn} (MPa)	tg δ	W'' (J/cycle)	E_{dyn} (MPa)	tg δ	W'' (J/cycle)
1	60	0,08	0,43	62	0,08	0,41	63	0,08	0,41
5	63	0,09	0,48	65	0,09	0,43	66	0,09	0,43
10	64	0,10	0,55	67	0,10	0,44	67	0,10	0,45
27	66	0,13	0,65	68	0,34	1,50	68	0,09	0,43

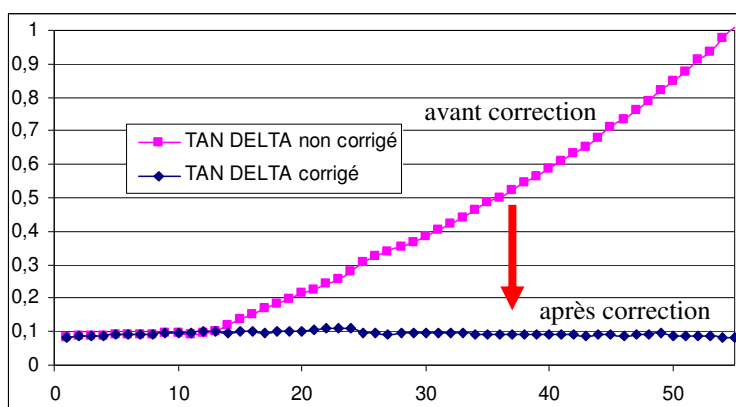


Figure V-38 – Évolution de tg delta avant (carrés) et après (losange) correction pour un échantillon de la formulation PP (40% SR) avec la fréquence, de 1 à 55 Hz, pour une sollicitation à 4 kN (R=0,1) réalisée à 25°C sur la machine Zwick Ulm.

Les résultats obtenus sur l'appareillage de fatigue Zwick située à l'INSA de Lyon sont reportés dans les premières colonnes du **Tableau V-7**. Sans compensation du déphasage, à 27 Hz, l'amortissement est de **0,45** et le travail mécanique dissipé de **2,18 J/cycle**. La calibration du déphasage entre les signaux de force et de déplacement a été effectuée à chaque fréquence par l'intermédiaire d'un ressort. Cette compensation permet d'obtenir, à 27 Hz, un amortissement de **0,11** et un travail mécanique dissipé de **0,55 J/cycle**.

Tableau V-7 – Propriétés extraites des cycles de fatigue effectués sur un échantillon de la formulation PP (40% SR) à 25°C sous 4 kN et R=0,1, sur la machine de fatigue Zwick située à l'INSA de Lyon. Les résultats des essais effectués sur un ressort sont également reportés puis finalement les résultats corrigés pour l'échantillon PP.

f (Hz)	PP avant correction				Ressort		PP après correction		
	E _{dyn} (MPa)	delta (°)	tg δ	W'' (J/cycle)	delta (°)	tg δ	delta (°)	tg δ	W'' (J/cycle)
1	58	6,01	0,10	0,51	0,59	0,01	5,42	0,09	0,46
5	59	8,75	0,15	0,75	3,24	0,06	5,51	0,09	0,47
10	59	11,61	0,20	1,00	6,31	0,11	5,30	0,09	0,45
19	59	18,63	0,33	1,63	12,77	0,23	5,86	0,10	0,50
27	59	24,20	0,45	2,18	17,76	0,32	6,44	0,11	0,55

La comparaison des résultats obtenus sur les 3 machines montre que les différences de résultats ne sont pas négligeables.

Reprenons l'exemple de la formulation PP (40% SR), dont les résultats, dans la **Partie V.2.1**, montrent que le taux de conversion en chaleur passe de 60% à 85% au cours de l'essai. Calculons l'influence d'un décalage fin du déphasage sur le taux de conversion. Pour ce signal, de période 100 ms, décidons d'appliquer un décalage du déphasage de 0,5°, soit 0,139 ms. L'amortissement final passe de **0,061** à **0,052** ; W'' passe de **0,40** à **0,34 J/cycle** ; en conclusion le taux de conversion final passe de **85%** à **100%**.

En appliquant ce léger décalage de phase de 0,5° tout au long de l'essai à 10 Hz, le taux de conversion évolue de 65% à 100%.

De même, pour le matériau souple dont les résultats sont situés dans la **Partie V.2.2**, ce même décalage de 0,5° du déphasage mène à un taux de conversion de 100%, constant tout au long de l'essai.

La différence de comportement entre les deux formulations est très claire. Pour la formulation PP, une partie du travail dissipé est affectée à des modifications structurales en début d'essai. En fin d'essai, la conversion sous forme de chaleur est totale. Pour le matériau souple, qui ne contient pas de segments rigides, la totalité du travail est transformée sous forme de chaleur tout au long de l'essai.

A 10 Hz, un très faible décalage des signaux de force et de fréquence permet d'augmenter de 15% le taux de conversion en chaleur. La partie suivante sera consacrée à l'exploitation d'essais effectués à 27 Hz. A cette fréquence très élevée, la correction du décalage est encore plus importante et peut donc mener à une imprécision très élevée sur le taux de conversion en chaleur.

V.3 Comparaison des comportements à la fatigue thermomécanique en compression des différentes formulations

Cette dernière partie est consacrée à l'étude et à la comparaison du comportement en fatigue des différents matériaux étudiés jusqu'à présent : la formulation PP (40% SR), le matériau souple et la formulation Adilithe VIII[®]. Elles ont été comparées à une fréquence d'essai commune de 27 Hz. L'influence sur le comportement en fatigue de la formulation PP du changement de fréquence, de 10 à 27 Hz, a été étudiée. Cette fréquence a été choisie car elle permet d'observer un autoéchauffement suffisant de la formulation Adilithe VIII[®]. A noter que pour cette formulation, la force maximale de l'essai est limitée à 4 kN afin que l'éprouvette soit sollicitée dans son domaine viscoélastique (**Partie III.2.3.2**). Le comportement de la formulation Adilithe VIII[®] au-delà de cette force sera également étudié, par l'intermédiaire d'un essai à chargement progressif.

V.3.1 Influence de la fréquence sur le taux de conversion en chaleur de la formulation PP

Cette partie a pour but de déterminer l'influence du passage de 10 à 27 Hz sur la température de stabilisation et sur les propriétés mécaniques dynamiques d'un échantillon de la formulation PP (40% SR) sollicité sous 4,0 kN (R=0,1).

- Suivi de l'autoéchauffement

L'évolution de la température à cœur de l'échantillon de la formulation PP, sollicité à 27 Hz entre 400 et 4000 N, est superposée sur la **Figure V-39** à l'expérience effectuée à 10 Hz. La température se stabilise à cœur à 100°C à 27 Hz, contre 65°C à 10 Hz. L'autoéchauffement est passé de 40°C à 75°C en passant la fréquence de 10 Hz à 27 Hz.

Notons qu'excepté la valeur différente au plateau, l'allure des 2 courbes est exactement la même, le plateau étant atteint au bout d'environ 2300 s (environ 40 min).

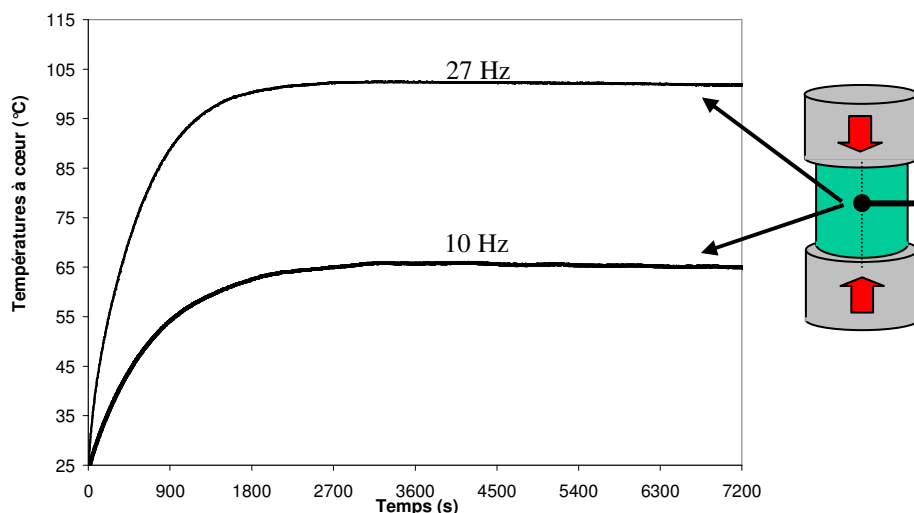


Figure V-39 – Évolution de la température au centre du cylindre au cours d'essais de fatigue standard à 10 Hz et à 27 Hz entre 400 et 4000 N de plots de la formulation PP (40% SR).

- Suivi des propriétés mécaniques

L'analyse des cycles d'hystérésis permet de suivre et de comparer, pour 2 fréquences différentes, les propriétés du matériau tout au long de l'essai : le module dynamique E_{dyn} (Figure V-40), l'angle de perte δ (Figure V-41) et le travail mécanique dissipé par cycle W'' (Figure V-42).

Les modules initiaux sont les mêmes pour les 2 fréquences. A 27 Hz, l'autoéchauffement étant plus important, la perte de module l'est également. Les amortissements ne sont différents que d'une valeur très faible de 0,01.

Au final, la dissipation est plus importante à 27 Hz, surtout à cause de la baisse plus importante du module dynamique.

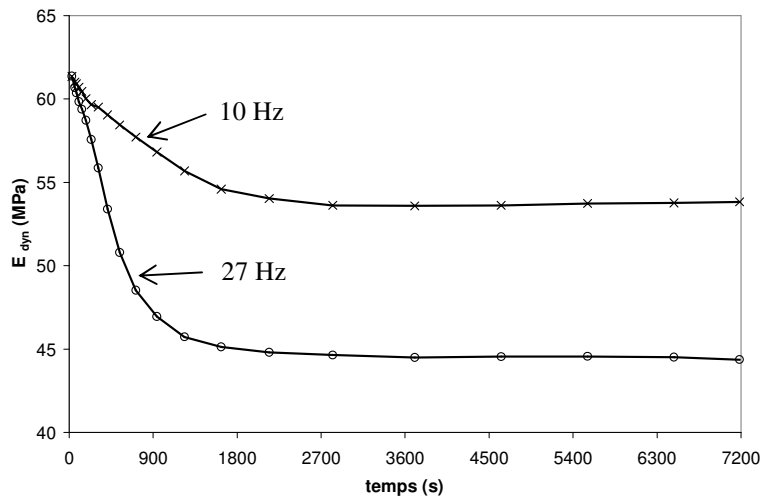


Figure V-40 – Evolution du module dynamique E_{dyn} au cours d'essais de fatigue standard à 10 Hz et à 27 Hz entre 400 et 4000 N de plots de la formulation PP (40% SR).

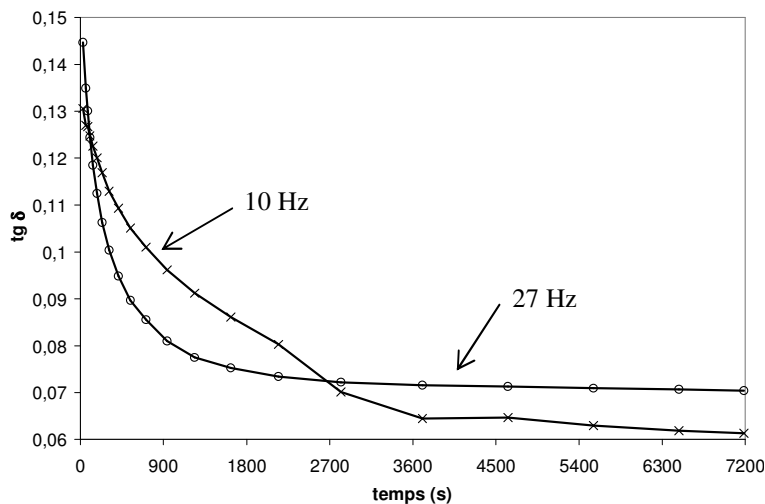


Figure V-41 – Evolution de l'amortissement $tg \delta$ au cours d'essais de fatigue standard à 10 Hz et à 27 Hz entre 400 et 4000 N de plots de la formulation PP (40% SR).

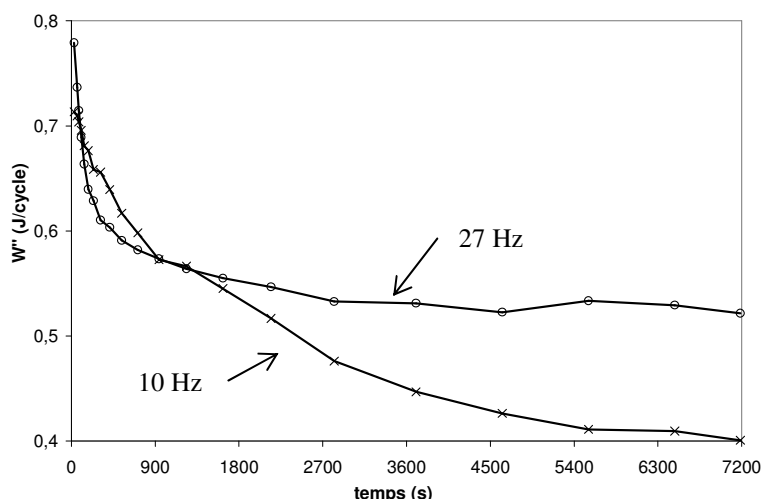


Figure V-42 – Evolution du travail dissipé W'' (en J/cycle) au cours d'essais de fatigue standard à 10 Hz et à 27 Hz entre 400 et 4000 N de plots de la formulation PP (40% SR).

V.3.2 Comparaison en fatigue thermomécanique à force constante des formulations PP, Souple et Adilithe VIII®.

Cette partie a pour but de comparer le comportement en fatigue de trois différentes formulations à 27 Hz : PP (40% SR), Adilithe VIII® et le matériau souple modèle. Tous les échantillons ont une hauteur de 36 mm.

- *Suivi de l'autoéchauffement*

Les températures à cœur des échantillons, sollicités à 27 Hz, des formulations PP (40% SR), Souple et Adilithe VIII® sont représentées sur la **Figure V-43**. Pour l'échantillon de PP, sollicité entre 400 et 4000 N, la température se stabilise à cœur à 100°C. Pour l'échantillon d'Adilithe VIII®, également sollicité entre 400 et 4000 N, la température se stabilise à cœur à 45°C. Pour l'échantillon du matériau souple, sollicité entre 150 et 1500 N en raison d'un module plus faible, la température se stabilise à cœur à 65°C.

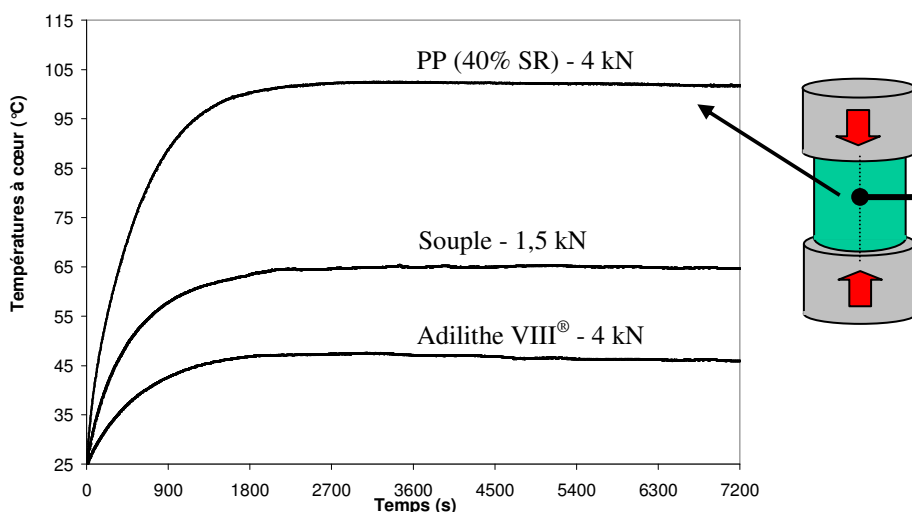


Figure V-43 – Évolution de la température au centre du cylindre au cours d'essais de fatigue standard à 27 Hz, entre 400 et 4000 N de plots des formulations PP et Adilithe VIII® et entre 150 et 1500 N d'un plot du matériau souple modèle.

- Suivi des propriétés mécaniques

L'analyse des cycles d'hystérésis permet de suivre les propriétés des trois matériaux tout au long de l'essai : le module dynamique E_{dyn} (Figure V-44), l'angle de perte δ (Figure V-45) et le travail mécanique dissipé par cycle W'' (Figure V-46).

Le matériau souple, qui ne comporte aucun segment rigide, a un module dynamique faible (environ 7,5 MPa contre 60 MPa pour la formulation PP (40% SR)). La formulation Adilithe VIII[®] est constituée d'un SR de nature chimique différente, qui mène à un module dynamique élevé, de l'ordre de 120 MPa.

L'amortissement initial du matériau souple est très faible (0,065 contre 0,14 pour la formulation PP (40% SR)). La formulation Adilithe VIII[®] a un amortissement initial intermédiaire de 0,09. Combiné à un module dynamique plus fort, ceci entraîne que la formulation PP(40% SR) dissipe initialement 3 fois plus que la formulation Adilithe VIII[®].

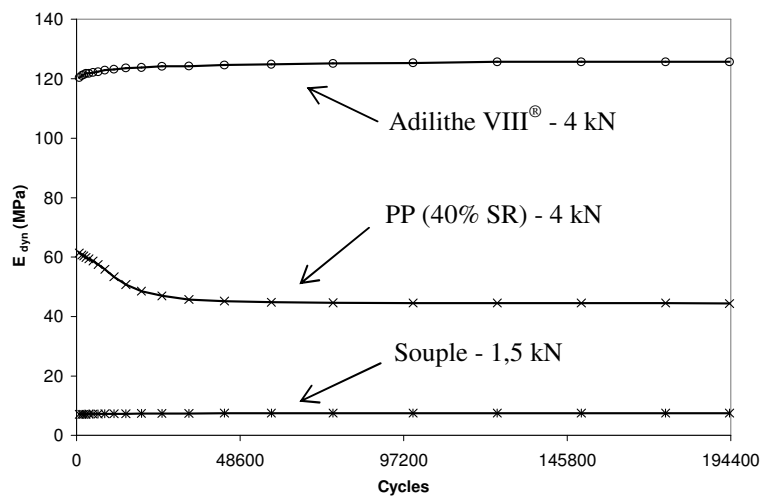


Figure V-44 – Evolution du module dynamique E_{dyn} au cours d'essais de fatigue standard à 27 Hz, entre 400 et 4000 N de plots des formulations PP et Adilithe VIII[®] et entre 150 et 1500 N d'un plot du matériau souple modèle.

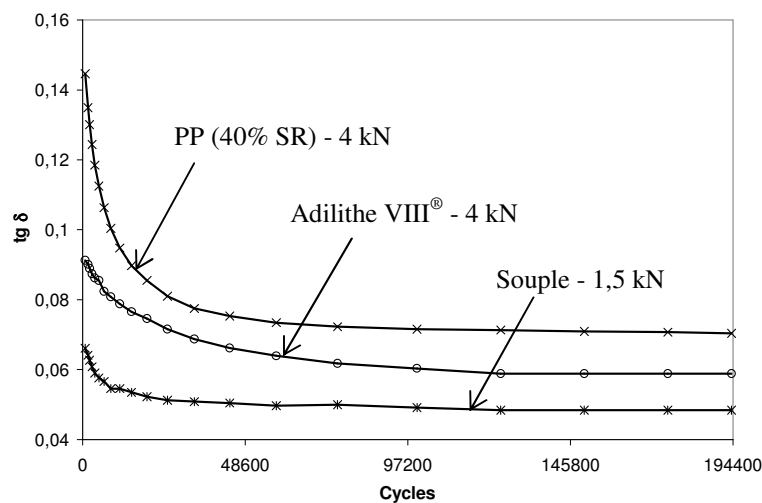


Figure V-45 – Evolution de l'amortissement $\tan \delta$ au cours d'essais de fatigue standard à 27 Hz, entre 400 et 4000 N de plots des formulations PP et Adilithe VIII[®] et entre 150 et 1500 N d'un plot du matériau souple modèle.

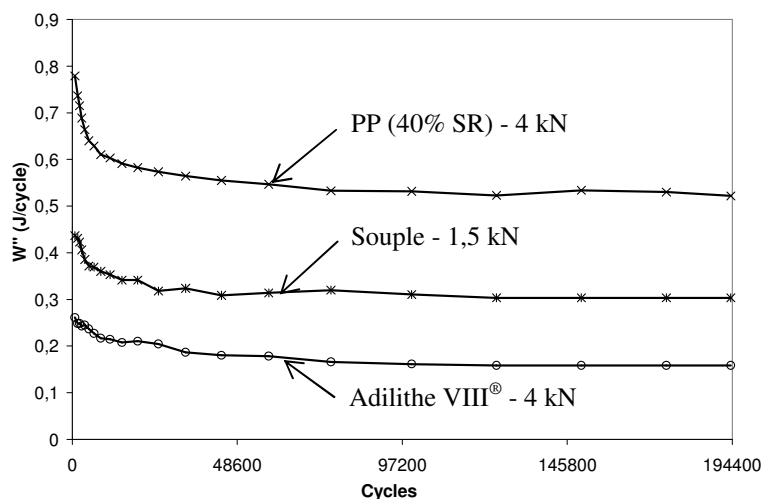


Figure V-46 – Evolution du travail dissipé W'' (en J/cycle) au cours d'essais de fatigue standard à 27 Hz, entre 400 et 4000 N de plots des formulations PP et Adilithe VIII® et entre 150 et 1500 N d'un plot du matériau souple modèle.

Le taux de conversion du travail mécanique en chaleur a été calculé pour ces 3 échantillons (**Annexe 8**), ainsi que pour des échantillons de PP de volume différents (**Annexe 9**). Il s'avère que, pour tous ces essais effectués à 27 Hz, le taux de transformation calculé est de l'ordre de 50%.

Ce résultat est fort éloigné d'un taux de transformation en chaleur attendu à 100%. Pour le matériau souple, qui ne subit pas de modifications structurales, cette remarque est encore plus vraie. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées.

Les amortissements étant très faibles, un décalage de $0,5^\circ$ du déphasage change d'environ 10% le taux de conversion.

On peut également supposer que, comme à 10 Hz, la convection est sous-estimée à ces hautes fréquences. En effet, le mouvement de la couronne du matériau à chaque cycle peut induire une convection forcée. Ainsi, le terme source simulé actuellement serait sous-estimé. Il serait donc nécessaire de calculer les coefficients de convection forcée pour ces essais.

D'une manière générale, les propriétés mécaniques dynamiques sont difficiles à déterminer avec précision à ces fréquences et ont une influence très importante sur le taux de conversion.

Dans la dernière partie, le comportement dynamique de la formulation Adilithe VIII® au-delà de 4 kN sera étudié par l'intermédiaire d'un essai de fatigue thermomécanique à chargement progressif (**Partie II.2.3**).

V.3.3 Essai à chargement progressif sur la formulation Adilithe VIII®

Expérience

Ce test, décrit dans la **Partie II.2.3 [EIF-03a]**, consiste à effectuer à 27 Hz et R=0,1 des paliers de 500 N tous les 48600 cycles (30 min).

L'évolution de la température en différentes positions d'un plot de la formulation Adilithe VIII® est représentée sur la **Figure V-47**.

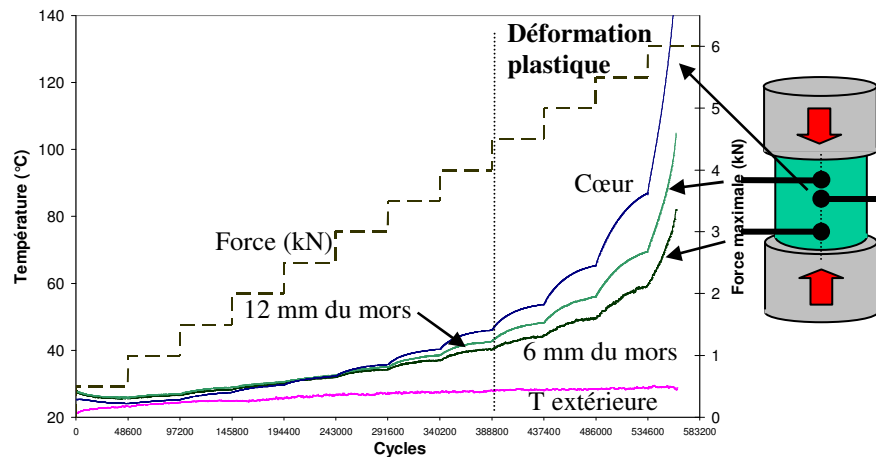


Figure V-47 – Evolution de la température en différentes positions longitudinales au cours d'un essai de fatigue à chargement progressif à 27 Hz sur un plot de la formulation Adilithe VIII®.

Pour le palier à 4 kN, la température se stabilise à cœur à 45°C, comme pour l'essai de fatigue thermomécanique standard. Au-delà (**Partie III.2.3.2**), la déformation plastique intervient.

Dans la suite du test, il n'est pas certain que la température se stabilise sous 4,5 kN puis 5 kN. Pour le palier à 5,5 kN, la température commence à diverger. Le palier à 6 kN n'a pas été effectué complètement. L'essai a dû être interrompu lorsque la température de fusion des domaines rigides a été atteinte à cœur ($T_m=160^\circ\text{C}$).

La divergence a lieu bien avant la température de fusion des domaines rigides.

Modélisation thermique

L'essai de fatigue thermomécanique standard sur un plot de formulation Adilithe VIII® à 27 Hz entre 400 N et 4000 N a été simulé avec un terme source $Q = 0,060 \text{ J/cycle}$.

En supposant que le taux de conversion en chaleur reste constant avec la force maximale appliquée, et sachant que le travail mécanique dissipé est proportionnel au carré de la force maximale, alors le terme source est simulé comme proportionnel au carré de la force maximale. Connaissant la valeur du terme source à 4 kN, la valeur du terme source à chaque force est donnée par l'**Équation V-4**.

$$Q(\text{J / cycle}) = 0,060 \cdot \left(\frac{F_0(\text{kN})}{4,0} \right)^2 \quad \text{Équation V-4}$$

Les températures simulée et expérimentale à cœur sont superposées sur la **Figure V-48**.

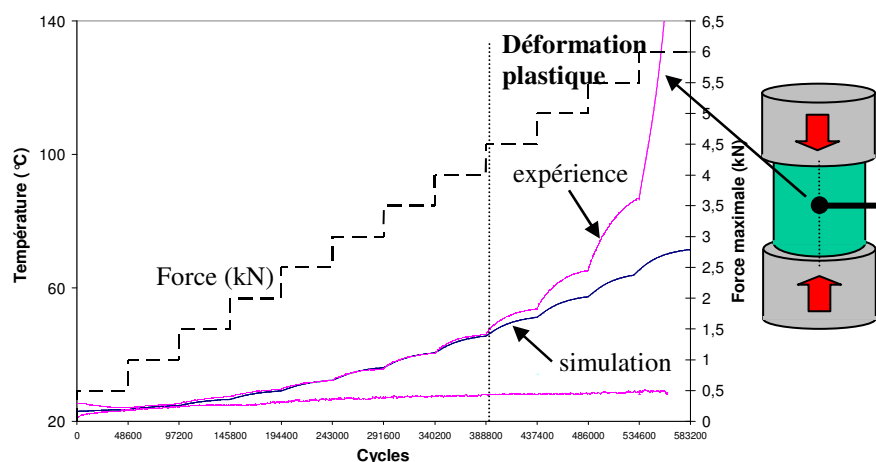


Figure V-48 – Comparaison de l'évolution de la température simulée et expérimentale à cœur au cours d'un essai de fatigue à chargement progressif à 27 Hz sur un plot de la formulation Adilithe VIII®.

Les températures de stabilisation expérimentales et simulées à cœur à chaque palier de force sont reportées sur la **Figure V-49**. L'évolution avec la force maximale de la valeur du terme source, issue de l'Équation V-4, est également représentée.

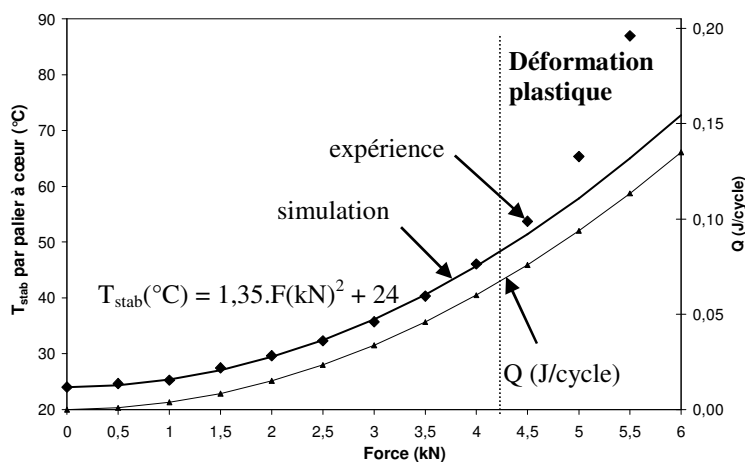


Figure V-49 – Comparaison des températures de stabilisation simulées et expérimentales à cœur et suivi de la valeur du terme source Q à chaque palier de force au cours d'un essai de fatigue à chargement progressif à 27 Hz sur un plot de la formulation Adilithe VIII®.

La simulation du terme source en fonction du carré de la force appliquée permet de modéliser les températures de stabilisation jusqu'au palier de force à 4,0 kN.

Au-delà, la simulation sous-estime la température de stabilisation. Lors d'essais de compression statique effectués sur cette même formulation (**Partie III.2.3.2**), il a été démontré qu'au-delà de 4,0 kN, une partie de la déformation est plastique. Ainsi, le matériau subit une perte de module liée uniquement à la mécanique, et non pas à la thermique. La composante plastique de la déformation mène donc en fatigue à une baisse du module. L'augmentation du travail mécanique dissipé mène à une augmentation plus importante de la dissipation de chaleur à chaque cycle, qui mène prématurément l'échantillon à la rupture.

Le taux de conversion lors d'essais à 10 Hz avait permis de faire la distinction entre le travail mécanique dissipé sous forme de chaleur et sous forme de réorganisations mécaniques.

Pour les essais à 27 Hz, les taux de conversion déterminés sont d'environ 50%, pour différents volumes d'échantillons et différentes formulations. Il faut souligner l'incertitude importante sur l'angle de perte mesuré expérimentalement, qui a une forte influence sur le taux de conversion calculé.

Rittel et al. [RIT-00a] [RIT-00b] ont également utilisé le taux de conversion en chaleur de 50% pour simuler l'autoéchauffement de matériaux thermoplastiques PC et PMMA. Ils concluent que le reste du travail dissipé est affecté à des modifications structurales. Les propriétés mécaniques étant constantes à la stabilisation de l'échantillon, ces modifications ne peuvent être considérées comme de la plasticité.

L'essai à chargement progressif a permis de mettre en évidence le passage du domaine viscoélastique au domaine viscoélastoplastique dans le cas de la formulation Adilite VIII®.

Conclusions du chapitre V

L'essai de fatigue thermomécanique a pour conséquence sur PP une baisse du module du matériau, liée principalement à l'autoéchauffement à une température supérieure à T_{gSR} et qui a pour effet un micromélange de phases. L'étude d'un échantillon ayant subi un recuit a montré l'impact majeur de la thermique sur les changements structuraux. Il existe tout de même quelques modifications structurales liées à la sollicitation mécanique. On suppose que l'organisation des sphérolites, composées de lamelles rigides organisées et de phase souple, a été modifiée. Il n'y a pas d'effet Müllins observé pour une force maximale de 4 kN, qui se traduirait par une baisse du module mécanique aux faibles déformation liée à la rupture des chaînes souples les plus courtes entre les domaines rigides.

L'utilisation d'un terme source dans le logiciel de calculs par éléments finis permet de simuler l'autoéchauffement sous contrainte, à 10 comme à 27 Hz, d'un élastomère ayant un caractère viscoélastique. L'expression du terme source peut être reliée aux propriétés mécaniques du matériau, et ce dans toute la gamme d'utilisation en température. Dans ce cas, il est possible de simuler le passage de la stabilisation thermique à la non-stabilisation thermique avec une équation unique.

La quantité de chaleur Q dégagée à chaque cycle de l'essai est comparée au travail mécanique dissipé W'' . Le rapport Q/W'' définit le taux de conversion sous forme de chaleur tout au long de l'essai. Pour la formulation PP à 10 Hz, initialement environ 40% du travail dissipé est associé à des modifications mécaniques dans le matériau et le reste se transforme en chaleur. A la stabilisation, lorsqu'il n'y a plus de modifications des propriétés mécaniques dynamiques, la totalité du travail dissipé se transforme sous forme de chaleur.

Pour le matériau souple, le travail mécanique dissipé se transforme en totalité en chaleur, et ce tout au long de l'essai. Ce matériau ne peut subir de modifications structurales car il n'y a pas de segments rigides dans la formulation.

A fréquence plus élevée (27 Hz), le taux de conversion calculé est approximativement de 50%, pour différents volumes mais également différentes formulations, et notamment Adilithe VIII[®] sollicité dans le domaine viscoélastique. A cette fréquence, l'incertitude sur l'angle de perte est importante et influe fortement sur le taux de conversion en chaleur calculé.

Un essai à chargement progressif sur un échantillon de la formulation Adilithe VIII[®] a montré l'importance du passage du domaine viscoélastique au domaine viscoélastoplastique.

Références bibliographiques du chapitre V

- [CHO-97] CHOMARD A. *Fatigue thermique des matériaux polyuréthane. Essais d'optimisation d'une formulation PU à base de polyester*. Thèse MMC. Lyon : INSA de Lyon, **1997**, 210 p.
- [EIF-03a] EL FRAY M & ALTSTADT V. *Fatigue behaviour of multiblock thermoplastic elastomers. I. Stepwise increasing load testing of poly(aliphatic/aromatic-ester) copolymers*. *Polymer*, **2003**, Vol. 44, pp. 4635-4642.
- [HAN-99] HANDA K, KATO A & NARISAWA I. *Fatigue characteristics of a glass-fiber-reinforced polyamide*. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, Vol. 72, pp. 1783-1793.
- [KOG-90] KOGELNIK HJ, HUANG HH, BARNES M & MEICHSNER R. *Comparaison of the dynamic properties of solid polyurethane elastomers*. 33rd annual polyurethane technical/marketing conference, Orlando FL, **1990**.
- [MOL-96] MOLINARI A & GERMAIN Y. *Self heating and thermal failure of polymers sustaining a compressive cyclic loading*. *Int. J. Solids Struct.*, **1996**, Vol. 33, pp. 3439-3462.
- [RID-66] RIDDELL MN, KOO GP & O'TOOLE JL. *Fatigue mechanisms of thermoplastics*. *Polym. Eng. Sci.*, **1966**, Vol. 6, pp. 363-368.
- [RIT-00a] RITTEL D. *An investigation of the heat generated during cyclic loading of two glassy polymers. Part I: Experimental*. *Mech. Mater.*, **2000**, Vol. 32, pp. 131-147.
- [RIT-00b] RITTEL D & RABIN Y. *An investigation of the heat generated during cyclic loading of two glassy polymers. Part II: Thermal analysis*. *Mech. Mater.*, **2000**, Vol. 32, pp. 149-159.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'est portée sur la compréhension de la tenue à la fatigue thermomécanique en compression de formulations élastomères polyuréthane. Différents aspects ont été abordés :

- la **synthèse** et la **mise en œuvre** de 2 formulations polyuréthane segmenté ainsi que les segments souples et rigides modèles de ces 2 formulations. Elles ont toutes les deux une matrice souple à base de polycaprolactone. La formulation PP, mise en œuvre par coulée basse pression par un procédé proche de la méthode quasi-2 étapes, est réticulée en phase souple et a 35% de segments rigides (SR) MDI-HQEE. La formulation industrielle Adilith VIII[®], mise en œuvre en 2 étapes, est linéaire et constituée de 17% de SR de longueur quasi-uniforme PPDI-BDO. Des plaques d'épaisseur 2 mm, ainsi que des cylindres de diamètre 39 mm, ont été mis en œuvre pour chaque formulation.

- la **structuration** et la **morphologie** des matériaux matures. Les SR, dans la plaque de la formulation PP, sont répartis en une partie dissoute dans la matrice souple, une partie sous forme de nodules amorphes avec une distance caractéristique entre nodules de 100 Å environ, et le reste sous forme de lamelles organisées elles-mêmes structurées sous forme de sphérolites avec une distance caractéristique de 200 Å environ.

Alors que les plaques d'épaisseur 2 mm sont homogènes, il existe pour la formulation PP un gradient de morphologie radial dans les cylindres de diamètre 39 mm. Il est très probablement lié au gradient thermique radial lors de la mise en œuvre, dû à l'exothermie de réaction dans le moule, qui porte le matériau à environ 160°C à cœur lors de la mise en œuvre.

Le bord du cylindre a une morphologie similaire à la plaque, ces deux géométries étant coulés au contact avec les parois des moules à 130°C. Cette exothermie a eu pour conséquence de former à cœur, par rapport au bord ou à une plaque, plus de nodules et moins de sphérolites avec des lamelles organisées. Par contre, une plaque coulée dans un moule à 160°C ne constitue pas un assez bon modèle du cœur d'un jonc coulé dans un moule à 130°C. L'hypothèse avancée est que, même si les 2 matériaux ont été portés à 160°C, le temps que le matériau a passé à cette température **au moment de la synthèse** est très différent et serait à l'origine de ces différences morphologiques radiales dans les cylindres.

L'Adilith VIII[®] montre une séparation de phase importante et un module élevé au plateau caoutchoutique. La phase souple est très pure et les domaines rigides ont une organisation cristalline bien définie.

La plaque d'Adilith VIII[®] est représentative de l'ensemble du jonc. Il n'y a pas de gradient de morphologie dans les cylindres. Il n'y a pas de gradient radial de morphologie car une partie des réactions chimiques de formation des fonctions uréthane a lieu dans le réacteur. La matière a une température homogène quand elle est coulée dans les moules. Les SR de la formulation Adilith VIII[®], moins nombreux et de longueur quasi-uniforme, ne s'organisent que selon une seule morphologie, avec une distance caractéristique de 85 Å. La microscopie n'a pas permis de conclure à la structuration des SR sous forme de lamelles ou sous forme de nodules dans le matériau.

- l'étude des changements structuraux et morphologiques dans le matériau, ainsi que leurs conséquences sur les propriétés mécaniques, lors de la période de **maturation** du matériau. Les deux géométries coulées (plaque et plot) de la formulation PP ont été suivies pendant plusieurs semaines après la mise en œuvre et la cuisson.

Pour les plaques d'épaisseur 2 mm, quasiment toutes les modifications ont lieu durant les 4 premières semaines de la maturation. La phase souple ne subit pas de modifications visibles. L'hydrolyse des fonctions NCO libres pour produire des liaisons urée aux bords des nodules amorphes pourrait augmenter la longueur des SR et ainsi augmenter la T_{gSR} de ces domaines rigides amorphes. L'augmentation du module (à 140°C) et de l'enthalpie de fusion serait liée à l'augmentation du nombre de points de réticulation entre les lamelles et la matrice souple.

Durant cette période de maturation, le comportement à la fatigue des cylindres de diamètre 39 mm s'améliore, et ce grâce à l'augmentation de module simultanée à la baisse de l'amortissement. Le temps nécessaire pour atteindre les propriétés finales des cylindres est d'environ 13 semaines. Ce temps est bien supérieur et peut être expliqué par un effet de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, les réactions avec l'humidité de l'air sont liées à la diffusion des molécules d'eau et de CO₂ dans le matériau. Pour les échantillons épais et les temps de maturation longs, d'autres réactions pourraient intervenir (formation de liaisons allophanate...).

En conséquence, nous pouvons proposer des post-traitements en hygrométrie contrôlée (assez élevée) afin d'accélérer la chimie associée à la maturation, mais également l'utilisation de précurseurs (de type PEO par exemple) donnant des polymères plus perméables à la vapeur d'eau et au CO₂ mais qui permettent de conserver quasiment les mêmes caractéristiques mécaniques.

- les comportements **mécaniques** des formulations. En **traction** comme en **compression uniaxiales**, les deux formulations ont des comportements très différents. En raison de sa phase souple réticulée chimiquement, PP a un comportement viscoélastique et met en évidence un effet Müllins très clair. Par contre, Adilith VIII[®] a une phase souple linéaire qui, au-delà d'une certaine contrainte, environ 5 kN, lui donne un comportement viscoélastoplastique. Ce comportement limite la gamme d'utilisation en contrainte de ce matériau, en statique comme en dynamique. La formulation Adilith VIII[®] a un module plus élevé que PP, car même si elle possède moins de SR, la nature de ceux-ci mène à des domaines rigides mieux organisés qui apportent plus de rigidité au matériau.

- les deux formulations PP et Adilith VIII[®] ont des **propriétés thermophysiques** très proches. D'éventuelles différences de comportement lors de l'essai de fatigue thermomécanique ne seront donc pas liées à la capacité du matériau à dissiper la chaleur. Le formulateur de PU doit donc privilégier la limitation de la génération de chaleur pour les applications en fatigue thermomécanique.

- **l'essai de fatigue et l'évolution des propriétés.** Des cylindres de chacune des formulations subissent une sollicitation répétée, typiquement entre 400 et 4000 N, à des fréquences de 10 ou 27 Hz. Le caractère viscoélastique des formulations polyuréthane étudiées mène à la dissipation d'une partie du travail mécanique fourni au système, caractérisé par l'aire de l'hystérèse de fatigue. Tout ou partie de ce travail dissipé est converti sous forme de chaleur et mène à l'autoéchauffement de l'échantillon lors de l'essai. L'éprouvette peut, soit se stabiliser en température, soit la température diverge et mène à la rupture thermique de l'échantillon. Ce résultat dépend de très nombreux paramètres : formulation, mise en œuvre, caractéristiques de l'essai...

Selon le type d'application de la formulation, il est également possible d'effectuer des essais avec asservissement en déplacement plutôt qu'à force imposée. La forme des signaux peut également être modifiée, et notamment un signal carré plutôt qu'une sollicitation sinusoïdale.

- **l'influence de l'essai de fatigue thermomécanique** sur la structure et les propriétés de la formulation PP, ainsi que la **séparation des effets thermiques et des effets mécaniques.** L'essai de fatigue thermomécanique a pour conséquence une baisse du module du matériau, liée principalement à l'autoéchauffement à une température supérieure à T_{gSR} et qui a pour effet un micromélange de phases. L'étude d'un échantillon ayant subi un recuit a montré l'impact majeur de la thermique sur les changements structuraux. Une partie des nodules amorphes se dissout dans la matrice et des SS se diffusent dans les nodules rigides non dissous, ce qui a pour conséquence une baisse du degré de microséparation de phases et finalement une baisse du module. Il existe tout de même quelques modifications structurales liées à la sollicitation mécanique. On suppose que l'organisation des sphérolites, composées de lamelles rigides organisées et de phase souple, a été modifiée.

- la **modélisation des échanges thermiques** lors de l'essai de fatigue dans le but de simuler l'autoéchauffement observé lors d'un essai de fatigue thermomécanique et d'en déduire le **taux de conversion en chaleur du travail mécanique dissipé.** Tout d'abord, tous les échanges thermiques entrant en jeu dans le système ont été déterminés. Ces échanges, ainsi que les propriétés thermophysiques, ont été validés au moyen d'un logiciel de calcul par éléments finis.

Nous avons modélisé avec un bon accord avec l'expérience et sans paramètre ajustable les refroidissements dans l'air d'échantillons de différentes dimensions. La prise en compte d'une résistance thermique de contact entre les surfaces planes des plots et les mors en acier a permis de modéliser également les refroidissements d'échantillons entre les mors de fatigue.

L'utilisation d'un terme source dans le logiciel de calculs par éléments finis permet de simuler l'autoéchauffement sous contrainte, à 10 comme à 27 Hz, d'un élastomère ayant un caractère viscoélastique. L'expression du terme source peut être reliée aux propriétés mécaniques du matériau, et ce dans toute la gamme d'utilisation en température. Dans ce cas, il est possible de simuler le passage de la stabilisation thermique à la non-stabilisation thermique avec une équation unique.

La quantité de chaleur Q dégagée à chaque cycle de l'essai est comparée au travail mécanique dissipé W'' . Le rapport Q/W'' définit le taux de conversion sous forme de chaleur tout au long de l'essai. Pour la formulation PP à 10 Hz, initialement environ 40% du travail dissipé est associé à des modifications mécaniques dans le matériau et le reste se transforme en chaleur. A la stabilisation, lorsqu'il n'y a plus de modifications des propriétés mécaniques dynamiques, la totalité du travail dissipé se transforme sous forme de chaleur.

Pour le matériau souple, le travail mécanique dissipé se transforme en totalité en chaleur, et ce tout au long de l'essai. Ce matériau ne peut subir de modifications structurales car il n'y a pas de segments rigides dans la formulation.

A fréquence plus élevée (27 Hz), le taux de conversion est approximativement de 50%, pour différents volumes mais également différentes formulations, et notamment Adilith® sollicité dans le domaine viscoélastique. A ces fréquences très élevées, la quantification expérimentale du travail mécanique dissipé s'avère fortement liée à la sensibilité de l'équipement de fatigue utilisé. Cette incertitude a un impact très important sur les taux de conversion calculés.

Cette étude, ayant pour but la modélisation des échanges thermiques et la quantification de l'autoéchauffement en fatigue, permet de déterminer une température maximale de stabilisation de l'échantillon en effectuant uniquement quelques cycles de fatigue à température ambiante. La prise en compte de l'évolution de la complaisance de perte avec la température et la connaissance de la limite en force du domaine viscoélastique permettent de simuler la non-stabilisation en température de l'éprouvette sollicitée. La modélisation est également applicable à des géométries d'échantillons différentes.

Un essai à chargement progressif (SILT) a montré l'importance du passage du domaine viscoélastique au domaine viscoélastoplastique dans la tenue à la fatigue thermomécanique d'une formulation polyuréthane segmenté.

Cet essai peut être utilisé sur toutes les formulations PU afin de déterminer la plage d'utilisation en force d'une formulation, à une fréquence donnée.

Pour conclure, l'utilisation du matériau souple comme base d'une nouvelle formulation pour les applications en fatigue est à envisager. L'absence de SR dans ce matériau, et notamment sous forme amorphe, lui permet d'avoir une température de transition vitreuse très basse, un amortissement très faible à température ambiante et de ne pas subir de perte de module vers 50°C. Sa plage d'utilisation en température est très grande : de -10°C à 160°C environ.

Par contre, son module mécanique est faible. Différentes pistes sont à explorer afin de l'augmenter sans trop modifier trop la T_g : utiliser une PCL plus courtes permettant de maintenir la T_g suffisamment basse mais en augmentant la masse entre nœuds ? Ajout de charges ? Remplacement du MDI par un isocyanate plus performant ?



ANNEXES

Annexe 1 – Mise au point de formulations industrielles

Choix des constituants

La société Mérylithe a développé une formulation pour les applications en compression cyclique [SAU-06]. Au départ, la formulation Adilithe III[®] (PCL/MDI/BDO-TMP) a été testée. Rapidement, l'allongeur de chaînes BDO a été remplacé par l'HQEE pour donner la formulation Adilithe VI[®] (PCL/MDI/HQEE, sans TMP).

En effet, *Zha et al.* [ZHA-99] ont comparé 2 SPU dont la nature de l'allongeur de chaînes est différente : PTMO/MDI/HQEE et PTMO/MDI/BDO, étudiés par FTIR et MET.

En raison des 2 rotules éther et du cycle aromatique, les SR basés sur l'HQEE sont moins miscibles avec les SS ester et la cohésion des domaines rigides est supérieure. La séparation de phase est plus importante. De plus, de nombreuses liaisons hydrogène à longue distance existent dans les domaines rigides amorphes. Les SS sont plus facilement cristallisables et la température de fusion des domaines rigides est supérieure.

Ensuite, plusieurs paramètres ont été testés afin d'améliorer les propriétés de la formulation en fatigue Adilithe VI[®] : taux de réticulation de phase souple (déformation permanente), taux de SR (dureté), indice global NCO/OH, procédé (2 étapes ou quasi 2 étapes, températures)...

Pour la mise en œuvre avec HQEE, l'allongeur doit être porté à une température plus importante (90°C avec le BDO). En effet, l'HQEE pur a une température de fusion de 102°C.

Il est possible, comme *Sonnenschein et al.* [SON-05], d'utiliser la cristallisation au sein de la matrice souple, en plus de celle des domaines rigides, pour augmenter le module statique du matériau à température ambiante (PCL ou PTMO/MDI/BDO). Par contre, en cas d'autoéchauffement du matériau, une forte perte de module a lieu lors de la fusion de la phase souple recristallisée. L'utilisation d'une phase souple réticulée permet de limiter voire empêcher la formation de phase souple cristallisée, qui intervient généralement à basse température (< 60°C).

Pour un rapport NCO/OH inférieur à 1, les propriétés mécaniques (module, contrainte et déformation à rupture) sont mauvaises en raison de la faible masse molaire des chaînes PU formées [DIE-87]. L'augmentation du rapport NCO/OH global un peu au dessus de 1 permet de compenser la perte de fonctions isocyanate par réactions secondaires et donc d'avoir un module plus élevé, par allongement maximal des chaînes et augmentation de la densité de liaisons uréthane. Un excès de diisocyanate peut renforcer le matériau en augmentant le caractère aromatique (MDI, TDI, NDI) et l'effet de charge [HAN-93]. Dans notre cas, une étude préliminaire pour des rapports NCO/OH de 1,02, 1,06 et 1,10, a montré que le matériau avec le plus faible excès de NCO avait des propriétés inférieures, notamment le module, et donc que la réaction avait été incomplète. Les 2 autres formulations amenant aux mêmes propriétés, il a été choisi de limiter le nombre de fonctions NCO libres et donc de couler des matériaux ayant un rapport NCO/OH de 1,06.

L'augmentation de la longueur des segments rigides, obtenue en augmentant le ratio NCO/OH_{souples} (c'est-à-dire souvent le rapport NCO/OH de la première étape de la synthèse du prépolymère) a généralement pour conséquence une amélioration de la séparation de phase et du module. Cependant, des segments rigides trop longs ou en proportion massique trop importante peuvent aboutir à un matériau cassant, résultat d'une inversion de phase. Dans notre cas, le taux massique de segments rigides a été fixé à 35% afin d'obtenir un matériau de dureté finale de l'ordre de 92 Shore A après maturation.

La tenue à la fatigue n'est pas réellement modifiée par l'utilisation d'un isocyanate de fonctionnalité supérieure à 2 ou d'un réticulant. Par contre, l'utilisation d'un macrotriol ainsi que de polyols de masses molaires comprises entre 2000 et 3000 g/mol est recommandée car elle permet d'avoir un bon degré de séparation de phases et pas de cristallisation de la phase souple lorsqu'une légère réticulation est ajoutée [SAU-06].

La formulation PP est donc la version optimisée de la formulation Adilithe VI®.

[DIE-87] DIETER JW & BYRNE CA. *Aliphatic polyurethane elastomers with high performance properties*. Polym. Eng. Sci., **1987**, Vol. 27, pp. 673-683.

[HAN-93] HANHI K & STENBERG B. *Friction and the dynamic mechanical and thermal properties of polyurethane elastomers. 1. Solid polyurethanes*. Cell.Polym., **1993**, Vol. 12, pp. 461-493.

[SAU-06] SAUTEL H. *Travaux Mérylithe non publiés*. **2006**.

[SON-05] SONNENSCHNEIN MF, LYSSENKO Z, BRUNE DA, WENDT BL & SCHROCK AK. *Enhancing polyurethane properties via soft segment crystallization*. Polymer, **2005**, Vol. 46, pp. 10158-10166.

[ZHA-99] ZHA LS, WU MY & YANG JJ. *Hydrogen bonding and morphological structure of segmented polyurethanes based on hydroquinone-bis(hydroxyethyl)ether as a chain extender*. J. Appl. Polym. Sci., **1999**, Vol. 73, pp. 2895-2902.

Les formulations PP

La première ligne correspond à la **proportion massique** (en %) et la seconde à *l'apport en fonctions NCO (pour le MDI) ou OH (pour PCL2, PCL3 et HQEE)*.

- *PP001* : Formulation avec 34,53% de SR, un indice NCO/OH global de 1,10 et coulée dans des moules à 130°C. Prépolymère préparé en réacteur. Allongeur de chaînes préparé en cuve de coulée.

Formulation globale			
MDI	PCL3	PCL2	HQEE
24,40	30,00	35,47	10,14
194,6	46,4	35,7	100,3

- *PP002* : Formulation avec 34,53% de SR, un indice NCO/OH global de 1,10 et coulée dans des moules à 130°C : Identique à PP001.
- *PP003* : Formulation avec 34,53% de SR, un indice NCO/OH global de 1,06 et coulée dans des moules à 130°C.

Composition des cuves identique à PP001, seul le dosage final est changé pour obtenir un indice NCO/OH global de 1,06.

- *PP004* : Formulation avec 34,53% de SR, un indice NCO/OH global de 1,06 et coulée dans des moules à 160°C.

Composition des cuves identique à PP001, seul le dosage final est changé pour obtenir un indice NCO/OH global de 1,06.

- *PP005* : Formulation avec 34,53% de SR, un indice NCO/OH global de 1,02 et coulée dans des moules à 160°C.

Composition des cuves identique à PP001, seul le dosage final est changé pour obtenir un indice NCO/OH global de 1,02.

- *PP006* : Formulation avec 34,53% de SR, un indice NCO/OH global de 1,02 et coulée dans des moules à 130°C.

Composition des cuves identique à PP001, seul le dosage final est changé pour obtenir un indice NCO/OH global de 1,02.

- *PP007* : Formulation avec 35% de SR, un indice NCO/OH global de 1,06 et coulée dans des moules à 130°C.

Formulation globale			
MDI	PCL3	PCL2	HQEE
24,37	30,00	35,00	10,63
194,4	46,4	35,2	105,2

- *PP008* : Formulation avec 35% de SR, un indice NCO/OH global de 1,06 et coulée dans des moules à 130°C. Prépolymère préparé en réacteur. Allongeur de chaînes préparé en cuve.
- *PP010* : Formulation avec 35% de SR, un indice NCO/OH global de 1,06 et coulée dans des moules à 130°C. Prépolymère préparé en réacteur. Allongeur de chaînes préparé en réacteur.
- *PP013* : Formulation avec 40% de SR, un indice NCO/OH global de 1,06 et coulée dans des moules à 130°C. Prépolymère préparé en réacteur. Allongeur de chaînes préparé en réacteur.
- *PP014* : Formulation avec 35% de SR, un indice NCO/OH global de 1,06 et coulée dans des moules à 130°C. Prépolymère préparé en réacteur. Allongeur de chaînes préparé en réacteur.
- *PP015* : Formulation avec 35% de SR, un indice NCO/OH global de 1,06 et coulée dans des moules à 130°C. Prépolymère préparé en réacteur. Allongeur de chaînes préparé en cuve.

Récapitulatifs des formulations PP :

	Taux de SR	NCO/OH global	T moule	Prépolymère	Allongeur de chaînes
PP001	34,53	1,10	130	Réacteur	Cuve
PP002	34,53	1,10	130	Réacteur	Cuve
PP003	34,53	1,06	130	Réacteur	Cuve
PP004	34,53	1,06	160	Réacteur	Cuve
PP005	34,53	1,02	160	Réacteur	Cuve
PP006	34,53	1,02	130	Réacteur	Cuve
PP007	35	1,06	130	Réacteur	Cuve
PP008	35	1,06	130	Réacteur	Cuve
PP010	35	1,06	130	Réacteur	Réacteur
PP013	40	1,06	130	Réacteur	Réacteur
PP014	35	1,06	130	Réacteur	Réacteur
PP015	35	1,06	130	Réacteur	Cuve

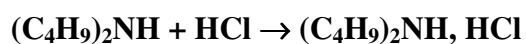
Annexe 2 – Dosage chimique des fonctions NCO d'un prépolymère

Principe

Le dosage chimique des fonctions isocyanate dans un diisocyanate pur ou dans un mélange de prépolymères est décrite par la norme AFNOR référencée **NF T52-132**. Elle se base sur la réaction de blocage des fonctions NCO par la DiButylAmine (notée **DBA**), de masse molaire $129,25 \text{ g.mol}^{-1}$, qui entraîne la formation de l'urée correspondante.



Le titrage en retour de l'excès de DBA se fait visuellement avec l'acide chlorhydrique 1N comme solution titrante et le vert de bromocrésol comme indicateur coloré.



On utilise de l'acétone anhydre comme solvant.

Expression des résultats

La concentration en isocyanate peut s'exprimer de 2 façons différentes:

- en équivalents isocyanate, qui correspond au nombre de fonctions isocyanate par kilogramme de matière dosée;
- en pourcentage de masse d'isocyanate pur dans le produit, quand il s'agit d'un composé défini.

Dans notre étude, on utilise les équivalents isocyanate (noté *éqNCO*), et plus généralement l'indice NCO (noté I_{NCO}). Les formules utilisées sont rappelées ci-dessous.

$$\text{éqNCO} = \frac{(V_0 - V_{\text{éq}})}{m_{\text{diisocyanate}}} \quad I_{NCO} = \frac{(V_0 - V_{\text{éq}})}{m_{\text{totale}}} \times 4,2$$

où: V_0 est le volume d'acide chlorhydrique utilisé pour le dosage à blanc [mL]
 $V_{\text{éq}}$ est le volume d'acide chlorhydrique utilisé pour le dosage du diisocyanate ou du prépolymère à analyser [mL]
 m_{totale} est la masse de la prise d'essai [g]
 $m_{\text{diisocyanate}}$ est la masse du diisocyanate contenu dans la prise d'essai [g]

L'indice NCO est le pourcentage de la masse totale correspondant à des fonctions NCO et l'équivalent NCO est le nombre de moles de fonctions NCO par kilogramme de matière.

Par exemple, pour le MDI pur : %NCO=33,6% soient 8 fonctions NCO/kg de matière.

Annexe 3 – Techniques expérimentales

- analyses structurales et morphologiques

Calorimétrie Différentielle à Balayage : DSC

Les expériences de DSC ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre TA Instruments Q10. La vitesse de chauffe est de 10°C/min dans la gamme de température allant de -80 à 250°C sous azote. Les échantillons ont une masse d'environ 5 mg.

Cristallinité des domaines rigides par diffraction des rayons X : WAXD

La cristallinité des domaines rigides a été étudiée par diffraction des rayons X avec l'aide de Ruben Vera du Centre de Diffractométrie Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard – Lyon 1. Les expériences ont été effectuées à 25°C à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Bruker D8 Advance. Une fenêtre de quartz est positionnée dans l'axe du faisceau afin de sélectionner uniquement la radiation Cu K α_1 (0,15405nm) avec des conditions opératoires de 45 mA et 33 kV dans la géométrie de Bragg-Brentano. La gamme d'angle 2 θ balayée est 10-70°.

Analyse thermomécanique dynamique : DMA

Des analyses thermomécaniques dynamiques ont été effectuées afin de compléter l'étude de la nature des différentes phases présentes dans le matériau. L'appareil est un Rheometrics Solid Analyzer RSA II et les essais sont effectués à 1 Hz avec une déformation de 0,1% en traction sur des éprouvettes de section 8 mm². Le test s'effectue entre -100°C et 200°C avec une vitesse de chauffe de 3°C/min.

Traction uniaxiale

Les expériences de traction uniaxiale ont été effectuées avec une machine de traction électromécanique MTS 2/M à une température de 22±1°C et une humidité relative de 50±5%. Les éprouvettes de type ISO (selon la norme ISO/R 527) ont une longueur nominale de 20 mm et une section d'environ 2 x 4 mm². Le test consiste à faire subir à l'éprouvette 4 cycles de chargement entre 0 et 200% de déformation à 300 mm/min et déchargement à 100 mm/min, soit un rapport 1/3 entre les vitesses. Le 5^{ème} chargement, effectué également à 300 mm/min, est réalisé jusqu'à la rupture du matériau.

Compression uniaxiale

Les expériences de compression uniaxiale ont été effectuées avec une machine de traction électromécanique MTS 2/M à une température de 22±1°C et une humidité relative de 50±5%. Les éprouvettes ont une hauteur de 36 mm environ et un diamètre d'environ 39 mm. Le test consiste à faire subir à l'éprouvette 2 cycles de chargement entre 0 et 4 kN à 10 mm/min et déchargement à 10 mm/min également.

Microscopies AFM et MET

Des échantillons de plaques ont été découpés à basse température à l'aide d'un ultramicrotome équipé d'une lame diamant afin d'obtenir des coupes ultrafines de 60 nm d'épaisseur pour l'observation en microscopie électronique en transmission (TEM). Ces sections, d'une largeur de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$, sont ensuite marquées par du RuO_4 sur des grilles de cuivre.

De la même manière, des surfaces, non marquées, de ces échantillons ont également été observées par microscopie à force atomique (AFM), à l'aide d'un appareil NanoScope[®] IIIa de marque Digital Instruments / Veeco en mode contact en modulation de force.

Toutes ces manipulations ont été effectuées avec l'aide de Pierre Alcouffe (IMP). Les observations MET ont été effectuées au Centre Technologique des Microstructures de l'Université Claude Bernard – Lyon 1 sur un microscope Philips CM120 à 80 kV.

Diffusion des rayons X aux petits angles : SAXS

Des expériences de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été menées à l'ESRF (Grenoble, France) sur la ligne d'essai D2AM. Le faisceau incident a une énergie de 16 keV. Un détecteur bidimensionnel (caméra CCD de Ropper Scientific) a été utilisé pour collecter le faisceau diffusé. Le temps de pose moyen est de 50 s. La contribution de la cellule vide a été soustraite. L'intensité du signal diffusé a ensuite été divisée par l'épaisseur respective des plaques étudiées. Pour des images isotropes, un regroupement azimutal des données autour du centre de l'image permet d'obtenir une représentation radiale monodimensionnelle de l'intensité. Un étalon de bécélate d'argent avec un pic de diffraction connu est utilisé pour calculer le vecteur de diffusion q .

- propriétés thermophysiques

Caméra thermique

Les photographies thermiques ont été obtenues par l'utilisation d'une caméra thermique de marque Fluke et de modèle IR FlexCam Thermal Imager Ti40 (Figure 3-1). Pour les PU, l'émissivité est de 0,95.



Figure 3-1 – Dispositif expérimental

Diffusivité thermique par méthode flash : principe + présentation

Les mesures de diffusivité thermique ont été effectuées sur un appareil conçu par le laboratoire du centre thermique de l'INSA de Lyon (CETHIL) (Figure 3-2). Le principe de la mesure, initialement développée par Parker en 1961, consiste à exciter un échantillon plan cylindrique et de petites dimensions par une brève impulsion thermique sur sa face avant (Figure 3-3). La mesure de la différence de température entre les deux surfaces de l'échantillon en fonction du temps permet ensuite de déterminer la diffusivité thermique de ce matériau (Figure 3-4).

Un modèle théorique du transfert de chaleur, prenant en compte tous les phénomènes non idéaux (pertes thermiques avec l'extérieur, forme et durée de l'impulsion, distribution non uniforme de l'impulsion, variations des propriétés thermophysiques avec la température, perturbation due à la prise de température par contact en face arrière), permet alors de remonter à la valeur des paramètres modèle -dont la diffusivité thermique- par identification inverse (méthodes analytiques de dépouillement des thermogrammes permettant d'initialiser les valeurs d'entrée d'un programme d'identification basé sur l'optimisation du critère des moindres carrés par algorithme de Levenberg-Marquardt).

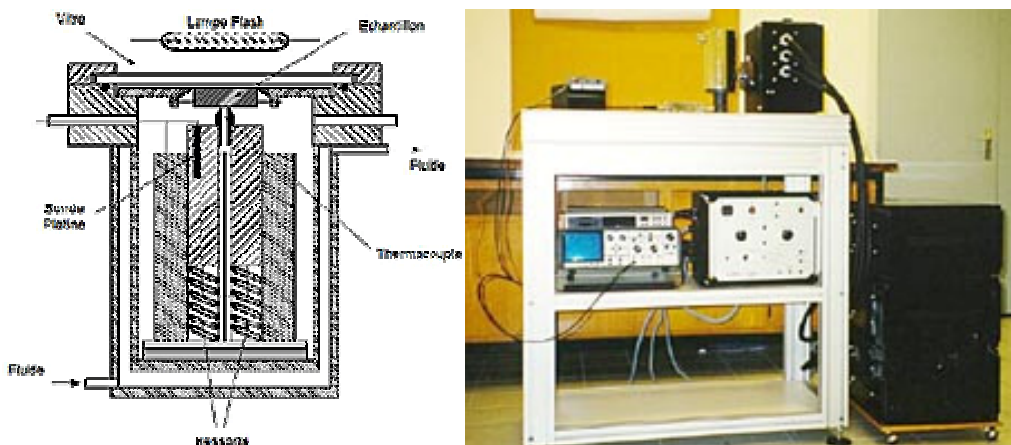


Figure 3-2 – Dispositif expérimental

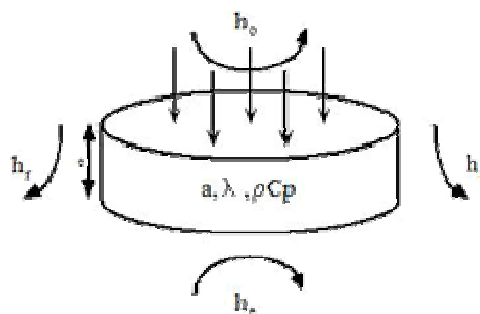


Figure 3-3 – Principe de la méthode flash

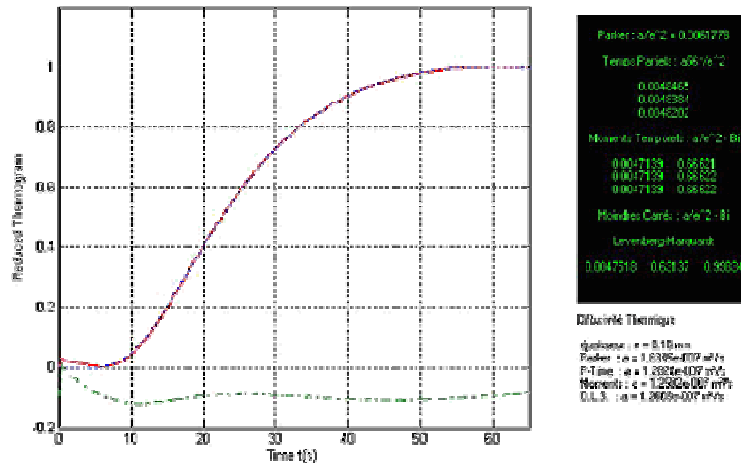


Figure 3-4 – Thermogramme expérimental

Masse volumique

Masse volumique d'un plot

La masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$ d'un plot est obtenue en déterminant sa masse m et son volume V . A 20°C, on obtient $\rho_{PP008} = 1170 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ pour un plot de PP008 et $\rho_{Adilithe\text{VI II}} = 1150 \pm 20 \text{ kg/m}^3$ pour l'Adilithe VIII®.

Coefficient de dilatation linéaire sur plaque

L'évolution thermique de la longueur $L(T)$ d'un matériau est déterminée à partir de l'Équation 3-1, où α_L est le coefficient de dilatation linéaire.

$$L(T) = L_0 \cdot (1 + \alpha_L \cdot (T - T_0)) \quad \text{Équation 3-1}$$

Durant les analyses thermomécaniques dynamiques (DMA), la distance initiale entre les mors L_0 , sous l'effet d'une variation de température ΔT , varie d'une distance ΔL liée au

coefficient de dilatation linéaire $\alpha_L = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T}$. Cette distance entre mors est l'une des données enregistrées par l'appareil lors d'une mesure.

Un exemple d'évolution de la dilatation thermique ΔL d'un échantillon de plaque de PP008 est montré Figure 3-5. On peut y définir trois zones, correspondant aux domaines vitreux en dessous de -20°C , caoutchoutique entre -20°C et 170°C et après la fusion des SR à partir de 170°C . Dans le domaine d'utilisation en fatigue, soit entre 20 et 160°C , le coefficient de dilatation linéaire est $\alpha_{L-PP008} = 240 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour une plaque de PP008. Cette valeur correspond tout à fait aux valeurs classiques des élastomères.

Dans cette même gamme de température, le matériau modèle réticulé du segment souple PCL-MDI a un coefficient de dilatation linéaire $\alpha_{L-SegmentSouple} 250.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Pour PP008, la dilatation est donc légèrement limitée par la présence de 35% de SR.

Pour l'Adilithe VIII[®], on détermine $\alpha_{L-AdilitheVIII} 255.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ entre 20 et 140°C. Dans cette formulation, la phase souple n'est pas réticulée et il y a moins de SR, ce qui expliquerait une dilatation légèrement plus importante.

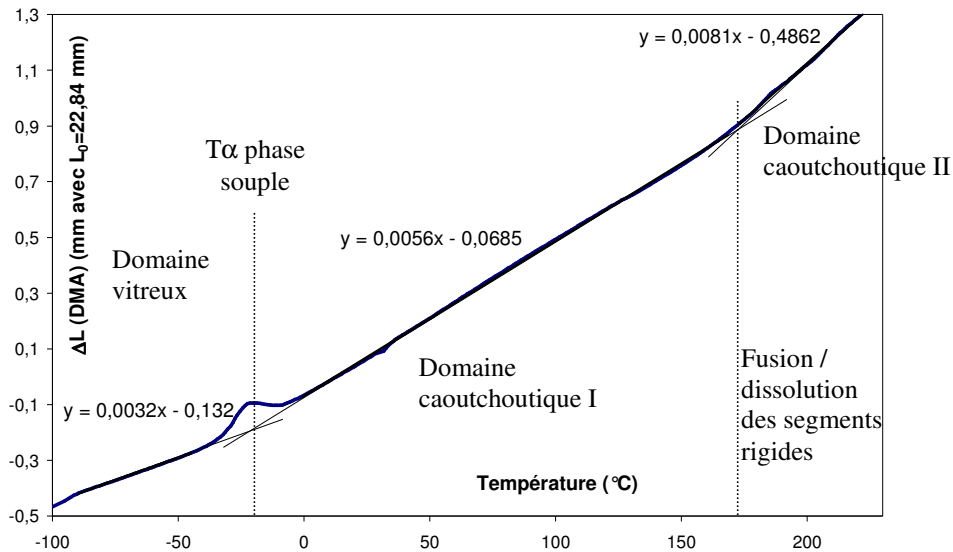


Figure 3-5 – Évolution de la dilatation thermique d'un échantillon de plaque de PP008.

La variation volumique du matériau en fonction de la température est déterminée à l'aide de l'Équation 3-2.

$$V(T) = V_0.(1 + \alpha_L.(T - T_0))^3 \approx V_0.(1 + 3.\alpha_L.(T - T_0)) \quad \text{Équation 3-2}$$

Pour une masse m constante, l'Équation 3-3 permet de calculer la masse volumique en fonction de la température.

$$\rho(T) = \frac{m}{V(T)} = \frac{m}{V_0.(1 + 3.\alpha_L.(T - T_0))} = \frac{\rho_0}{1 + 3.\alpha_L.(T - T_0)} \quad \text{Équation 3-3}$$

Pour la formulation PP008, on obtient, avec la température T exprimée en $^\circ\text{C}$,

$$\rho_{PP008}(T) = \frac{1170}{1 + 3.240.10^{-6}.(T - 20)} \quad \text{soit, après ajustement par une droite :}$$

$$\rho_{PP008} = -0,7871.T + 1189,3 \text{ kg.m}^{-3} \quad \text{entre } 20 \text{ et } 160^\circ\text{C}.$$

Pour la formulation Adilithe VIII[®] et entre 20 et 140°C, on obtient $\rho_{AdilitheVIII}(T) = \frac{1150}{1 + 3.255.10^{-6}.(T - 20)}$ soit après ajustement par une droite : $\rho_{AdilitheVIII} = -0,8471.T + 1168,3 \text{ kg.m}^{-3}$. La précision est de $\pm 30 \text{ kg.m}^{-3}$ pour les deux formulations.

Conductivité thermique par la méthode du fil chaud : équipement + principe

Les expériences ont été effectuées par la société Influtherm (CEI, 66 bd Niels BOHR, BP 2132, 69603 Villeurbanne Cedex, France) et réalisées à l'aide d'un conductivimètre à fil chaud.

La conductivité thermique caractérise le transfert de la chaleur à travers un matériau. Par définition, la conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est déterminée par la première loi de Fourier (Équation 3-4).

$$J = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad \text{Équation 3-4}$$

où J est le flux de chaleur (W.m^{-2}), c'est-à-dire la quantité d'énergie qui traverse une unité de surface, pendant une unité de temps (seconde) et dT/dx est le gradient de température selon la direction x du flux de chaleur [DEP-02].

Principe de mesure

La distribution radiale, en fonction du temps, de la température $T(r,t)$, autour d'une source de chaleur qui dissipe une densité linéique de flux de chaleur P , est exprimée par l'Équation 3-5.

$$T(r,t) = \frac{P}{4.\pi.\lambda} . E\left(\frac{r^2}{4.\alpha.t}\right) \quad \text{Équation 3-5}$$

où λ et α représentent respectivement la conductivité thermique et la diffusivité thermique du milieu considéré infini où se trouve située la source de chaleur ; $E(x)$ est l'intégrale exponentielle (Équation 3-6).

$$E(x) = \int_x^{+\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad \text{Équation 3-6}$$

Après quelques simplifications, l'Équation 3-5 peut se mettre sous la forme de l'Équation 3-7.

$$\frac{dT(r,t)}{d \ln(t)} = \frac{P}{4.\pi.\lambda} . \exp\left(-\frac{r^2}{4.\alpha.t}\right) \quad \text{Équation 3-7}$$

Si le point considéré se trouve sur la source de chaleur même, $r=0$, l'Équation 3-7 peut se mettre sous la forme de l'Équation 3-8.

$$\frac{dT(0,t)}{d \ln(t)} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(t_2) - \ln(t_1)} = \frac{P}{4.\pi.\lambda} \quad \text{Équation 3-8}$$

Nous remarquons que, dans ce cas, la diffusivité thermique D du milieu n'intervient plus et la conductivité thermique est donnée par l'Équation 3-9.

$$\lambda = \frac{P}{4.\pi} . \frac{\ln(t_2 / t_1)}{T_2 - T_1} \quad \text{Équation 3-9}$$

L'Équation 3-8 n'est valide que pour le régime établi. Dans les premiers instants, la résistance de contact entre le fil et le matériau et les caractéristiques thermiques du fil génèrent une augmentation de température qui n'est pas linéaire en fonction du logarithme du temps.

L'enregistrement d'un thermogramme (Figure 3-6) permet alors de mesurer la conductivité thermique λ du matériau.

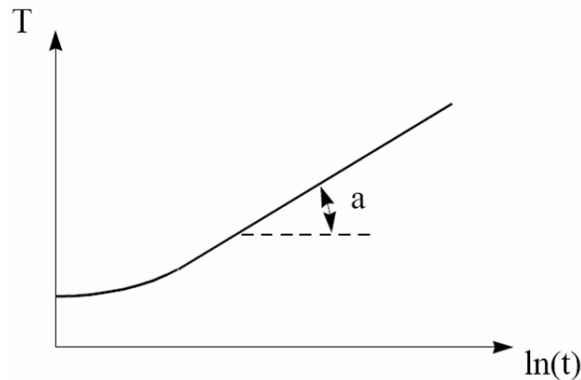


Figure 3-6 – Thermogramme attendu

La conductivité du milieu dans lequel le fil est inclus est inversement proportionnelle à la pente de l'élévation de température a (Équation 3-10) :

$$\lambda = \frac{P}{4.\pi} \cdot \frac{1}{a} \quad \text{Équation 3-10}$$

Dans le cas pratique où le milieu n'est pas infini, la pente obtenue sur la Figure 3-6 est modifiée dans une proportion qui est propre au montage utilisé. L'Équation 3-10 est alors simplifiée sous la forme (Équation 3-11) :

$$\lambda = k \cdot \frac{P}{a} \quad \text{Équation 3-11}$$

Le paramètre k est appelé coefficient de sonde et sa valeur est déterminée par étalonnage.

La méthode du fil chaud est une méthode en régime transitoire dont le principe est de mesurer l'élévation de température d'une source de chaleur linéaire, le fil chaud étant encastré dans l'éprouvette de mesure.

Présentation de l'équipement

Cet appareil est conçu pour mesurer une conductivité thermique apparente comprise entre 0,02 W/(m.K) et 5,00 W/(m.K).

Le conductivimètre, mis au point par la Société Influtherm, est constitué de 6 parties principales comme suit (Figure 3-7, Figure 3-8) :

- un bain thermostaté à la température asservie par un module de régulation ;
- un creuset dans lequel prend place le produit à étudier ;
- une tête de mesure composée de 3 sondes :
 - une sonde platine (1) qui mesure la température du produit (100 Ω à 0°C) ;
 - une sonde chaude composée d'une résistance chauffante (2) et d'un thermocouple (3) ;
 - une sonde de référence qui comprend la soudure froide du thermocouple (4) ;
- une centrale d'acquisition permettant de relever la température de la sonde platine et de la sonde chaude ainsi que la tension aux bornes de la résistance chauffante ;
- une alimentation stabilisée qui fournit une puissance réglée à la résistance chauffante ;
- un ordinateur permettant de commander l'alimentation et la centrale d'acquisition via des liaisons IEEE.

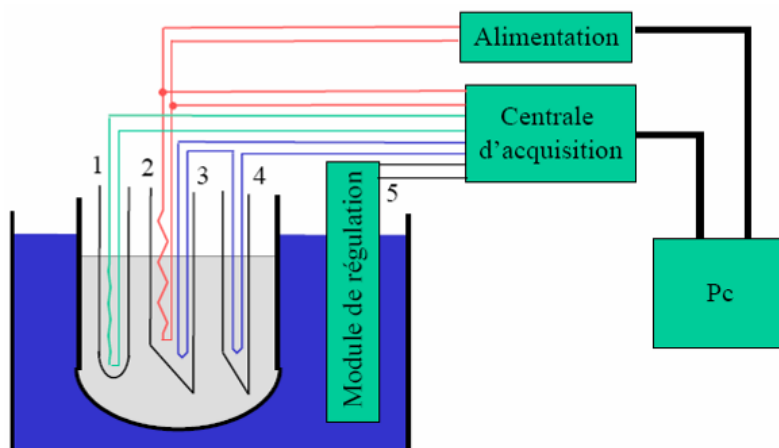


Figure 3-7 – Schéma du conductivimètre

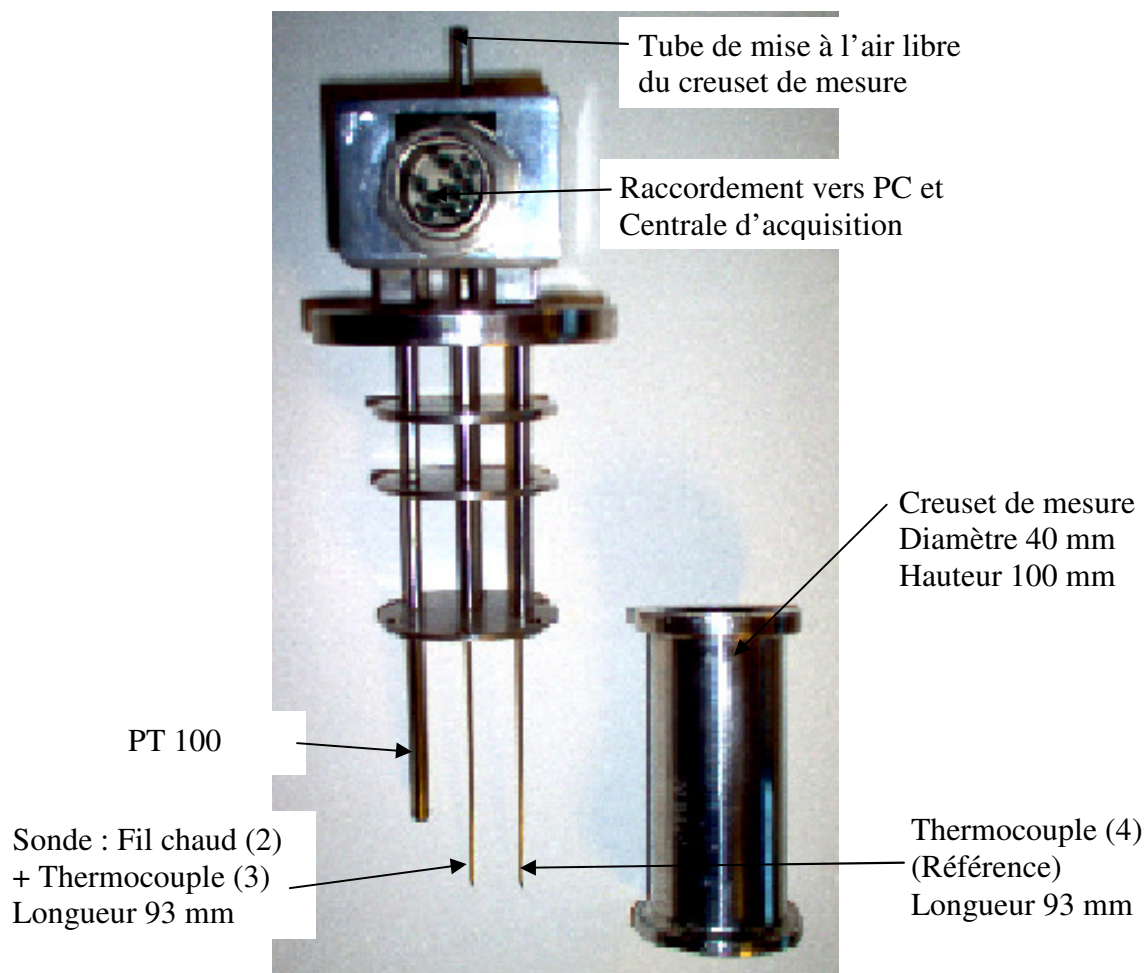


Figure 3-8 – Photographie de la tête de mesure du conductivimètre

Résultats pour Adilithe VIII® et PP008 à différentes températures

La Figure 3-9 montre le thermogramme obtenu à 80°C pour un plot de PP008. La mesure n'a pu être effectuée sur une plaque en raison de la géométrie d'échantillon nécessaire à l'appareillage. Le domaine linéaire de montée en température est défini entre les bornes de temps symbolisées par les croix sur la Figure 3-9.

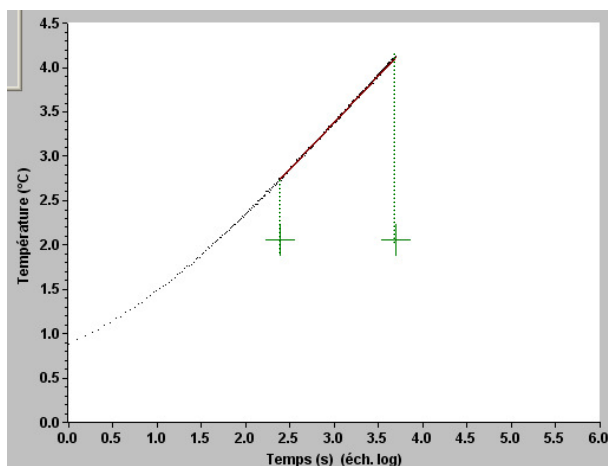


Figure 3-9 – Thermogramme obtenu pour PP008 à 78,3°C.

Le Tableau 3-1 regroupe les résultats obtenus. L'ordre de grandeur de la conductivité thermique est de 0,1 W/m.K [DAS-92] pour les polyuréthanes. Il est difficile de différencier les formulations Adilithe VIII® et PP008 par ce paramètre, sachant que les domaines d'incertitudes se chevauchent.

Tableau 3-1 – Valeurs de la conductivité thermique de plots d'Adilithe VIII® et de PP008 à différentes températures.

ÉCHANTILLON	TEMPÉRATURE (°C)	CONDUCTIVITÉ THERMIQUE (W/m.K)
Adilithe VIII®	26,0	0,143 [± 0,007]
	25,3	0,153 [± 0,008]
PP008	78,3	0,164 [± 0,008]
	117,9	0,169 [± 0,008]
	158,8	0,166 [± 0,008]

Capacité calorifique par calorimétrie adiabatique

Pour que la température d'un corps augmente (ou baisse), il faut qu'il ait absorbé (dégagé) de la chaleur.

La chaleur ΔQ nécessaire pour faire varier de ΔT la température d'une substance de masse m est donnée par l'Équation 3-12 :

$$\Delta Q = m.C_p.\Delta T \quad \text{Équation 3-12}$$

où C_p est la chaleur spécifique, supposée constante sur l'intervalle ΔT , ou capacité calorifique à pression constante de la substance, de l'ordre de 2000 à 3000 J/kg.K [THO-89] pour un élastomère. Elle représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C la température de 1 kg de cette substance sans changer son état (solide, liquide ou gazeux).

Afin de déterminer la chaleur spécifique des formulations ainsi que son évolution avec la température, la méthode de calorimétrie adiabatique est utilisée (Figure 3-10). L'appareil, modèle Calvet Calorimeter C80 de la société Setaram, est situé dans le laboratoire LAEPSI de l'INSA de Lyon.

L'avantage de cette technique, par rapport à la méthode de comparaison avec un étalon saphir par DSC, est que la masse utilisée est beaucoup plus importante (de l'ordre de 2 g au lieu de 5 mg en DSC) et que les capteurs sont placés en 3D autour du creuset. Les expériences sont en revanche assez longues en raison de l'inertie thermique du système, qui va mesurer l'énergie absorbée par le matériau de masse m pour effectuer un incrément de température de 2°C. L'échantillon est constitué par la superposition de 5 disques de 2 mm d'épaisseur et 14 mm de diamètre découpés dans des plaques.

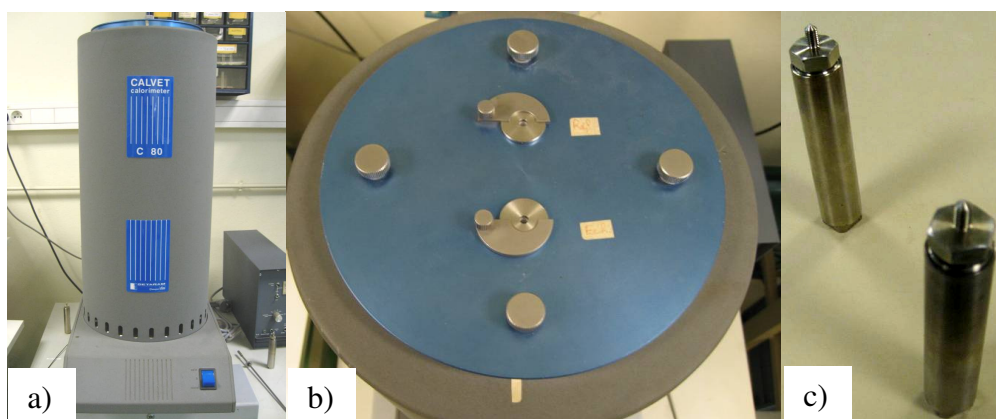


Figure 3-10 – Photographies du calorimètre adiabatique a) vu de face, b) vu de dessus et c) des creusets

Chaque mesure consiste, à une température T , à faire subir à un échantillon de masse m un incrément de température ΔT . L'énergie nécessaire pour réaliser cet incrément de température, ici de 2°C, est appelée ΔQ . La valeur de la conductivité thermique à cette température T est ensuite déduite de l'Équation 3-12.

[DAS-92] DASHORA P, SAXENA NS, SAKSANA MP, BALA K, SACHDEV K, PRADHAN PR & LADIWALA GD. *A theoretical study of the temperature dependence of the thermal conductivity of polymers*. Physica Scripta, **1992**, Vol. 45, pp. 399-401.

[DEP-02] DE PONTE F & KLARSFELD S. *Techniques de l'Ingénieur, Conductivité thermique des isolants*. **2002**.

[THO-89] THOMPSON EV. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Thermal properties*. New York. J. Wiley & Sons, **1989**, 711-747 pp.

Annexe 4 – Analyse des images MET pour la quantification des domaines rigides

En supposant que le matériau est isotrope, c'est-à-dire que les taux surfaciques des phases sont égaux aux taux volumiques, il est possible de calculer l'ordre de grandeur du taux de SR organisés sous forme de lamelles. Pour cela, il faut calculer la proportion de domaines rigides dans le matériau (**Figure 4-1**), puis la proportion de lamelles dans un domaine organisé, ou sphérolite (**Figure 4-2**).

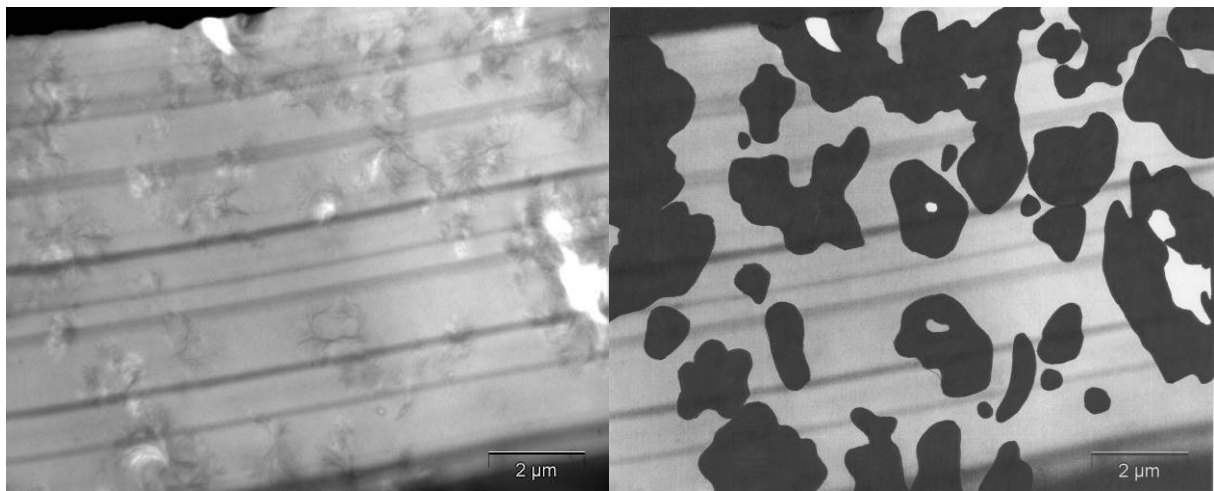


Figure 4-1 – Image MET d'un échantillon de cœur de cylindre de PP003 (35% SR) marqué au RuO₄ à faible grandissement. a) Image originale. b) Les zones correspondantes aux « sphérolites » ont été noircies.

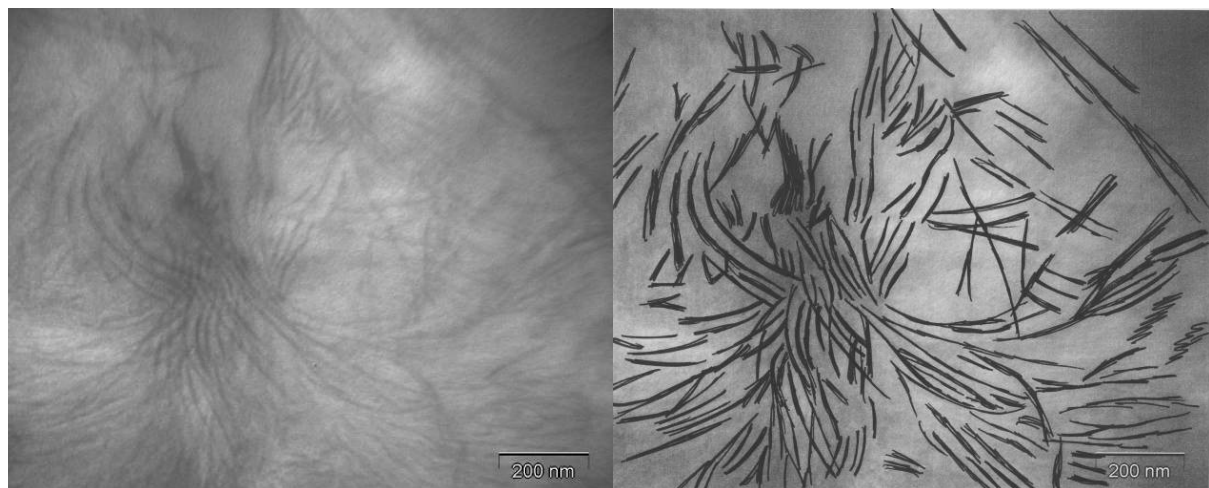


Figure 4-2 – Image MET d'un échantillon de cœur de cylindre de PP003 (35% SR) marqué au RuO₄ à fort grandissement. a) Image originale. b) Les lamelles visibles ont été noircies.

Sur une photo large (**Figure 4-1a**), les zones estimées comme ne faisant pas partie de la phase « claire » ont été noircies (**Figure 4-1b**). La proportion de cette image associée aux domaines rigides est d'environ 50%.

Ensuite et sur une photo à fort grossissement dans une zone comportant le moins possible de phase « claire » comme définie sur la **Figure 4-2a**, les lamelles ont été noircies (**Figure 4-2b**). La proportion que représentent les lamelles noircies sur cette figure dans les domaines rigides est d'environ 20%.

Ceci signifie que globalement dans le matériau, comme les domaines rigides représentent environ 50% du matériau, les lamelles représentent $50\% \times 20\% = 10\%$ de la surface, et par extension 10% volumiques. Il est peut-être possible d'atteindre 15% de SR organisés sous forme de lamelles en considérant plus de lamelles, notamment des lamelles plus fines. Les lamelles orientées parallèlement à l'image ne sont pas considérées. La limite entre les lamelles et la phase souple est également difficile à déterminer avec précision.

La seconde moitié du matériau correspond à la phase souple qui peut également contenir des SR dissous et des nodules rigides trop petits pour être distingués.

Annexe 5 – Description de la prise d'échantillons dans les cylindres

Les jons cylindriques, coulés dans des moules d'acier préchauffés à 130°C (ou à 160°C selon la formulation, **Annexe 1**), ont un **diamètre de 39 mm et une longueur de 400 mm**. Les deux extrémités des jons sont tronçonnées, sur une hauteur de 1 cm, afin de s'affranchir de la présence des extrémités des moules d'acier.

Des plots, ayant une hauteur d'environ **36 mm**, sont ensuite découpés dans la longueur du jonc. Les prises d'échantillons effectuées pour l'étude des plots sont détaillées sur la partie droite de la **Figure 5-1**.

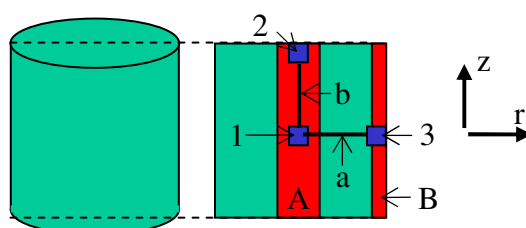


Figure 5-1 – Schéma d'un plot (à gauche) et coupe longitudinale (à droite), avec représentation des différentes prises d'échantillons.

Le module global en compression est déterminé sur le plot avant découpe pour l'échantillonnage (à gauche sur la **Figure 5-1**).

Les échantillons désignés « à cœur », c'est-à-dire pour les expériences de MET, SAXS, DSC et WAXS, sont prélevés dans la zone du carré n°1.

Les échantillons désignés « en haut », c'est-à-dire pour les expériences de SAXS et de DSC, sont prélevés dans la zone du carré n°2.

Les échantillons désignés « au bord », c'est-à-dire pour les expériences de SAXS et de DSC, sont prélevés dans la zone du carré n°3.

Les échantillons de DMA nommés « à cœur » sont prélevés dans le sens longitudinal du plot, selon une tranche d'épaisseur environ 2 mm dans la zone de la bande 'A'.

Les échantillons de DMA nommés « au bord » sont prélevés dans le sens longitudinal du plot, selon une tranche d'épaisseur environ 2 mm dans la zone de la bande 'B'.

Les expériences de SAXS, ayant pour but l'étude des gradients radiaux (selon r) et longitudinaux (selon z) de morphologie, sont effectuées selon les traits 'a' et 'b' respectivement.

Annexe 6 – Calculs des coefficients d'échange convectif relatifs aux surfaces planes horizontales et à la couronne verticale

Coefficient d'échange convectif relatif aux surfaces planes horizontales h_{hor}

Les modèles relatifs au cas d'une plaque horizontale sont utilisés pour les surfaces planes (**Figure 6-1**). Pour une convection naturelle dans l'air, le coefficient d'échange est lié au nombre de *Nusselt* (Nu) (**Équation 6-1**).

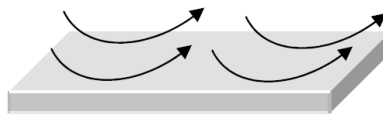


Figure 6-1 – Schéma d'une convection naturelle sur une surface plane.

$$Nu = \frac{h_{hor} \cdot D}{\lambda} \quad \text{Équation 6-1}$$

où λ est la conductivité thermique de l'air et D une distance caractéristique du système, ici le diamètre du cylindre (39 mm).

Le nombre de *Nusselt* (Nu) est également lié aux nombres de *Grashof* (Gr) et de *Prandtl* (Pr) (**Équation 6-2**). Les nombres a et n dépendent de la valeur du produit $Gr.Pr$. Ce produit est également appelé nombre de *Rayleigh* (Ra) et caractérise le transfert de chaleur au sein d'un fluide : inférieur à une valeur critique, le transfert s'opère essentiellement par conduction, tandis qu'au-delà de cette valeur c'est la convection libre ou naturelle qui devient importante.

$$Nu = a.(Gr.Pr)^n = a.Ra^n \quad \text{Équation 6-2}$$

Le nombre de *Prandtl* (Pr) (**Équation 6-3**) est lié aux propriétés de l'air. En première approximation, ce nombre est calculé à la température moyenne du fluide pendant l'essai de refroidissement $T_m = \frac{(T_s + T_\infty)}{2}$.

$$Pr = \frac{\mu.Cp}{\lambda} \quad \text{Équation 6-3}$$

où, à $T_m = \frac{(140 + 20)}{2} = 80^\circ C$, $\mu = 1.825.10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ est la viscosité dynamique de l'air, $Cp = 1008 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la capacité calorifique de l'air et $\lambda = 0,028 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la conductivité thermique de l'air.

Le nombre de *Grashof* (Gr) (Équation 6-4) est un nombre sans dimension utilisé pour caractériser la convection libre dans un fluide. Il correspond au rapport des forces de gravité sur les forces visqueuses.

$$Gr = \frac{\rho^2 \cdot \beta \cdot (T_s - T_\infty) \cdot g \cdot D^3}{\mu^2} \quad \text{Équation 6-4}$$

où $\rho = 1,088 \text{ kg.m}^{-3}$ est la masse volumique de l'air à T_m , $\beta = \frac{1}{T_m}$ le coefficient d'expansion thermique (K^{-1}), T_s la température des surfaces planes du plot, T_∞ la température extérieure, $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ l'accélération de la pesanteur, $D = 39 \text{ mm}$ la distance caractéristique du système, ici le diamètre du cylindre et $\mu = 1,825 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ la viscosité dynamique de l'air.

Les valeurs du produit $Gr.Pr$ se trouvant, à toute température de la gamme étudiée, dans la fourchette $10^5 < Gr.Pr < 2 \cdot 10^7$, les valeurs de a et n utilisés sont $a=0,54$ et $n=1/4$.

Le nombre de *Nusselt* (Nu) est calculé dans toute la gamme de température grâce à l'Équation 6-2. Le coefficient d'échange thermique convectif sur les surfaces planes du plot est accessible par l'utilisation de l'Équation 6-1 (Figure 6-2), avec $T_\infty = 25^\circ\text{C}$.

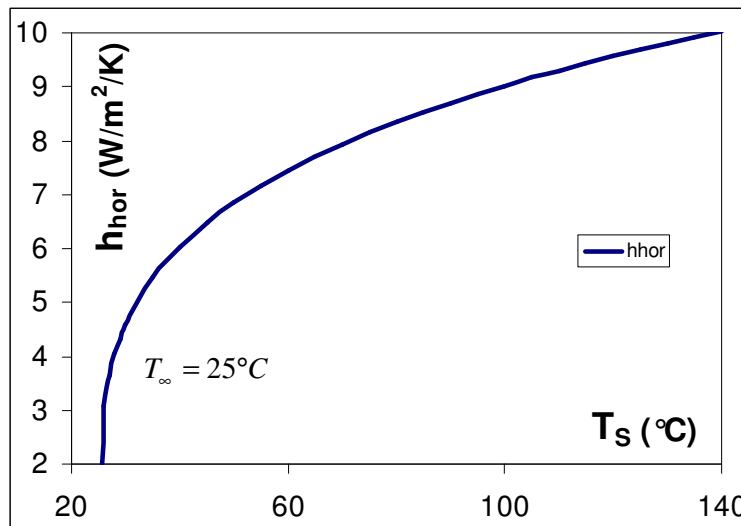


Figure 6-2 – Evolution du coefficient d'échange thermique par convection naturelle sur les faces planes h_{hor} en fonction de la température de la surface T_s .

Les variations en température du coefficient de transfert par convection naturelle sur les faces planes, h_{hor} , sont importantes, de $4,5 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ à 5°C au dessus de T_∞ à $10 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ à 140°C . Par contre, la convection tend à s'annuler lorsque le gradient thermique est inférieur à 5°C .

Coefficient d'échange convectif relatif à la couronne verticale h_{ver}

Le modèle relatif au cas d'un cylindre vertical de longueur infinie et de diamètre D est utilisé pour la couronne verticale du plot (**Figure 6-3**). Pour une convection naturelle dans l'air, le coefficient d'échange est donné par l'Équation 6-5.

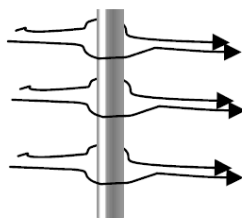


Figure 6-3 – Schéma d'une convection naturelle sur un cylindre vertical.

$$h_{ver} = 5,6 \cdot \left(\frac{T_s - T_\infty}{D \cdot T_\infty} \right)^{1/4} \quad \text{Équation 6-5}$$

où T_s est la température de surface de la couronne du plot, T_∞ la température extérieure et $D = 39\text{mm}$ une distance caractéristique du système, ici le diamètre du cylindre.

L'utilisation de l'Équation 6-5 permet de comparer, sur la **Figure 6-4** pour $T_\infty = 25^\circ\text{C}$, le coefficient d'échanges convectifs relatif à la couronne avec celui relatif aux surfaces planes. Ces coefficients sont pratiquement égaux, notamment parce que l'élancement de l'échantillon est proche de 1.

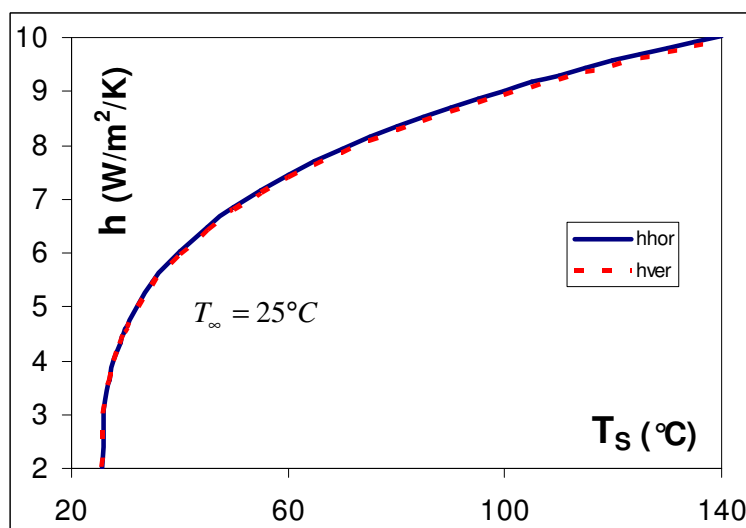


Figure 6-4 – Evolution du coefficient d'échange thermique par convection naturelle sur la couronne h_{ver} , comparé à h_{hor} en fonction de la température de la surface T_s .

Annexe 7 – Modélisation thermique du refroidissement dans l'air d'échantillons de la formulation PP de différents volumes

La simulation est déclinée pour différentes géométries puis comparée aux résultats expérimentaux de la Figure III-77. Les résultats de la simulation pour le plot de hauteur 22 mm sont reportés sur la Figure 7-1, et sur la Figure 7-2 pour le plot de hauteur 50 mm.

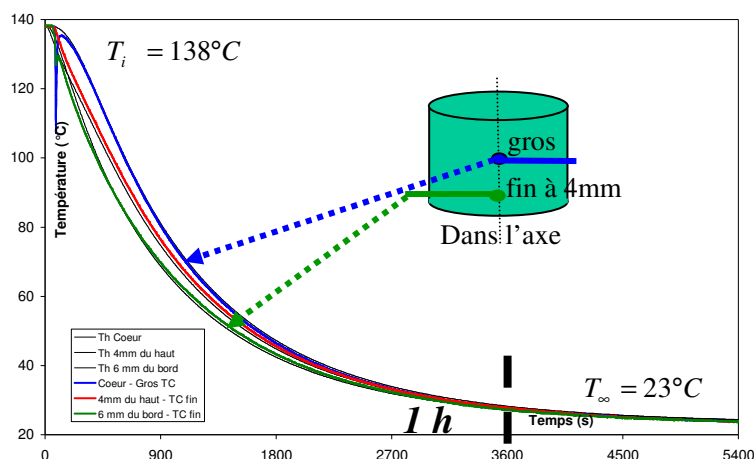


Figure 7-1 – Suivi des refroidissements dans l'air d'un plot de hauteur 22 mm de la formulation PP008 mature préalablement porté à une température homogène de 140°C et pendu à un fil. Comparaison avec les simulations numériques sans paramètre ajustable. Expériences en traits épais et modélisations en traits fins.

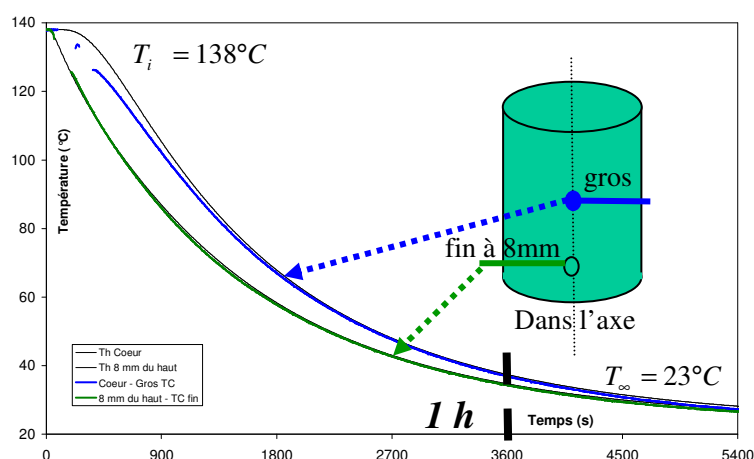


Figure 7-2 – Suivi des refroidissements dans l'air d'un plot de hauteur 50 mm de la formulation PP008 mature préalablement porté à une température homogène de 140°C et pendu à un fil. Comparaison avec les simulations numériques sans paramètre ajustable. Expériences en traits épais et modélisations en traits fins.

La simulation permet de modéliser les refroidissements de plot de différents volumes. Les gradients thermiques longitudinaux sont bien modélisés, sans aucun paramètre ajustable. Il y a un petit écart pour la modélisation des gradients thermiques radiaux, qui n'est pas lié à un gradient de morphologie.

Annexe 8 – Calcul du taux de conversion en chaleur lors d’essais de fatigue thermomécanique à charge constante réalisés à 27 Hz sur différentes formulations

- Modélisation de l’autoéchauffement avec Comsol®

Afin de simuler au mieux la température expérimentale durant l’essai à 27 Hz sur un échantillon de la formulation PP, l’expression du terme source sous la forme $b-a.T$ a été utilisée. Les 2 paramètres ajustables ‘a’ et ‘b’ permettent d’ajuster à la fois la montée initiale en température et la stabilisation.

La simulation obtenue avec une expression de $Q = b-a.T = 0,43-0,0022.T$, avec T en °C, est comparée aux résultats expérimentaux aux mêmes positions (**Figure 8-1**).

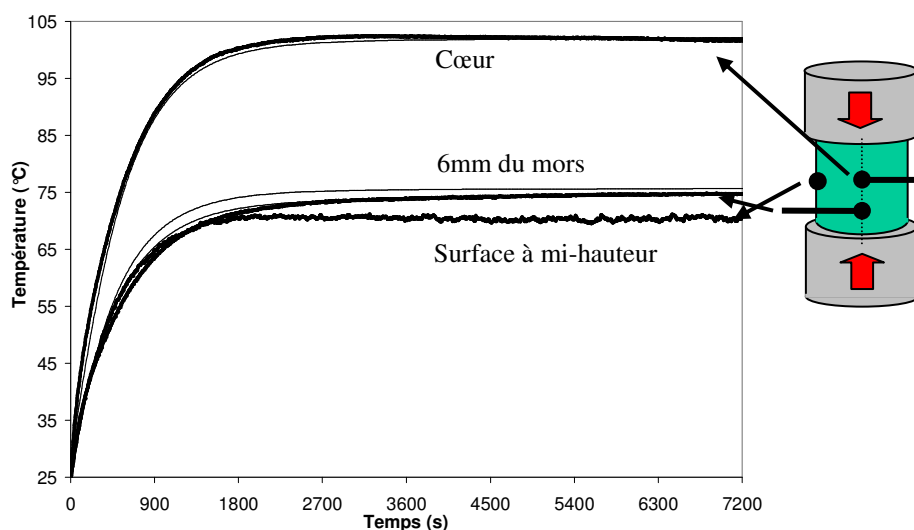


Figure 8-1 – Comparaison des températures expérimentales (en traits épais) et simulées avec $Q = 0,43-0,0022.T$, avec T en °C (traits fins), au centre du cylindre, à 6mm du mors d’acier et à mi-hauteur sur la surface au cours d’un essai de fatigue standard sur PP (40% SR) à 27 Hz.

Avec 2 paramètres ajustables, la simulation de la montée en température est fortement améliorée. Le gradient longitudinal est également très bon. Le gradient radial a un décalage de 5°C environ, qui peut être associé à l’erreur expérimentale dans la mesure de la température de surface.

- Taux de conversion en chaleur à 27 Hz pour la formulation PP (40% SR), le matériau souple et la formulation Adilithe VIII[®]

A présent que la température a été simulée en tout point de l'échantillon par l'introduction d'un terme source, le logiciel *Comsol Multiphysics*[®] permet d'intégrer l'énergie dissipée sous forme de chaleur Q à chaque cycle.

A la stabilisation thermique à 100°C à cœur, la valeur du terme source est constante et égale à $Q = 0,237$ J/cycle pour la formulation PP (40% SR).

D'autre part, la stabilisation thermique à 65°C à cœur pour un échantillon du matériau souple est simulée pour une valeur du terme source de $Q = 0,131$ J/cycle. La stabilisation thermique à 45°C à cœur pour un échantillon de la formulation Adilithe VIII[®] est simulée pour une valeur du terme source de $Q = 0,060$ J/cycle.

Le calcul de ces intégrales à chaque cycle est ensuite rapporté au travail mécanique dissipé afin de calculer les taux de conversion en chaleur à la stabilisation pour chaque formulation.

Ainsi, les taux de conversion en chaleur à la stabilisation sont de 45% pour la formulation PP (40% SR), 42% pour le matériau souple et 48% pour la formulation Adilithe VIII[®]. En effectuant un léger décalage du déphasage de 0,5°, soit 0,051 ms, ces taux passent respectivement à 50%, 52% et 56%. Si le décalage est de 0,139 ms, ces taux passent respectivement à 62%, 65% et 70%.

Annexe 9 – Influence du volume de l'échantillon de la formulation PP sur le taux de conversion en chaleur lors d'un essai de fatigue thermomécanique à charge constante

Cette partie a pour but de déterminer l'influence du changement de géométrie sur le taux de conversion en chaleur d'un échantillon de la formulation PP (40% SR) sollicité sous 4,0 kN ($R=0,1$) à 27 Hz. Pour cela, l'échantillon de dimension standard (36 mm de hauteur et 39 mm de diamètre) a été comparé à un échantillon plus volumineux (50 mm de hauteur et 39 mm de diamètre). Seule la hauteur a été modifiée, afin d'utiliser de nouveau les jons de diamètre 39mm.

- Suivi de l'autoéchauffement

L'évolution de la température à cœur de l'échantillon de hauteur 50 mm de la formulation PP, sollicité à 27 Hz entre 400 et 4000 N, est superposée sur la **Figure 9-1** à l'expérience effectuée sur l'échantillon de hauteur 36 mm. La température se stabilise à cœur à 110°C pour le plot de hauteur 50 mm contre 100°C pour le plot de hauteur 36 mm.

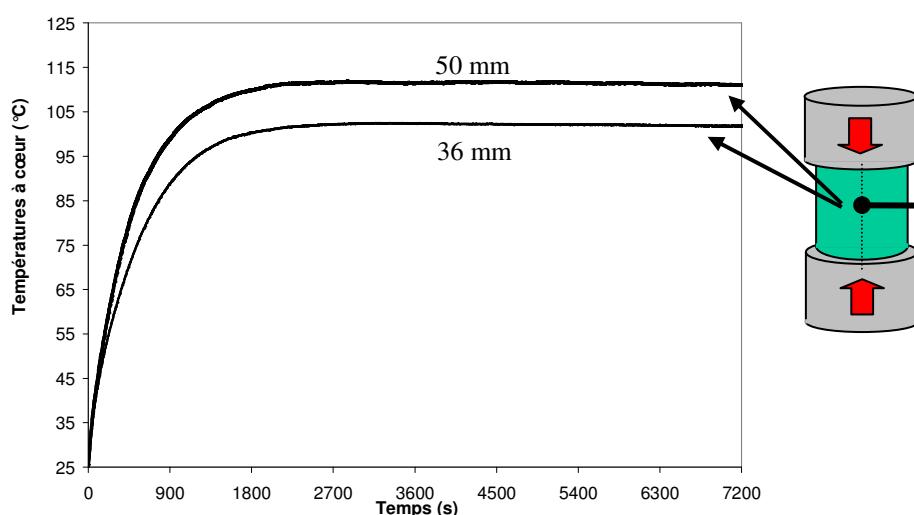


Figure 9-1 – Évolution de la température au centre du cylindre au cours d'essais de fatigue standard à 27 Hz entre 400 et 4000 N de plots de la formulation PP (40% SR) de hauteur 36 mm (standard) et 50 mm.

- Suivi des propriétés mécaniques

L'analyse des cycles d'hystérésis permet de suivre et de comparer, pour 2 volumes différents, les propriétés du matériau tout au long de l'essai : le module dynamique E_{dyn} (**Figure 9-2**), l'angle de perte δ (**Figure 9-3**) et le travail mécanique dissipé par cycle W'' (**Figure 9-4**).

Le module initial est plus élevé pour le plot de hauteur 36 mm. On peut supposer que cette différence est due à la différence d'élanement entre les deux échantillons et la différence d'importance des frottements entre l'échantillon et les mors en acier. Ces forces de frottements sont à l'origine de l'effet tonneau observé en fin d'essai de fatigue thermomécanique.

Les amortissements sont très proches. Ayant un volume plus important, le plot de hauteur 50 mm dissipe un travail mécanique W'' plus important.

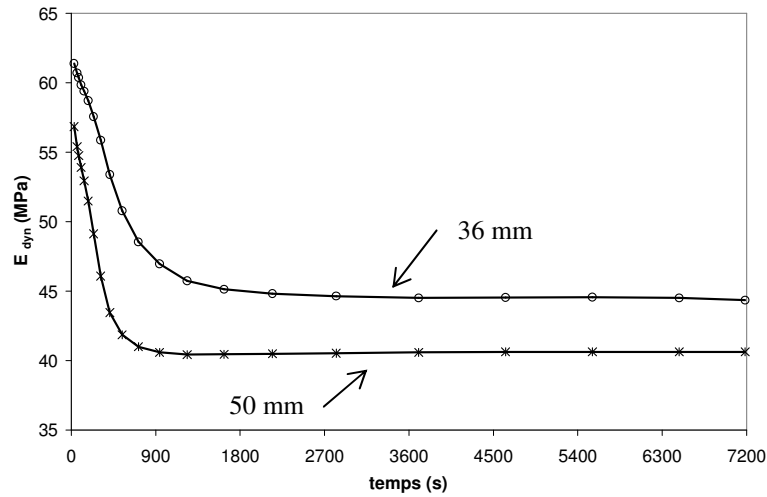


Figure 9-2 – Evolution du module dynamique E_{dyn} au cours d'essais de fatigue standard à 27 Hz entre 400 et 4000 N de plots de la formulation PP (40% SR) de hauteur 36 mm (standard) et 50 mm.

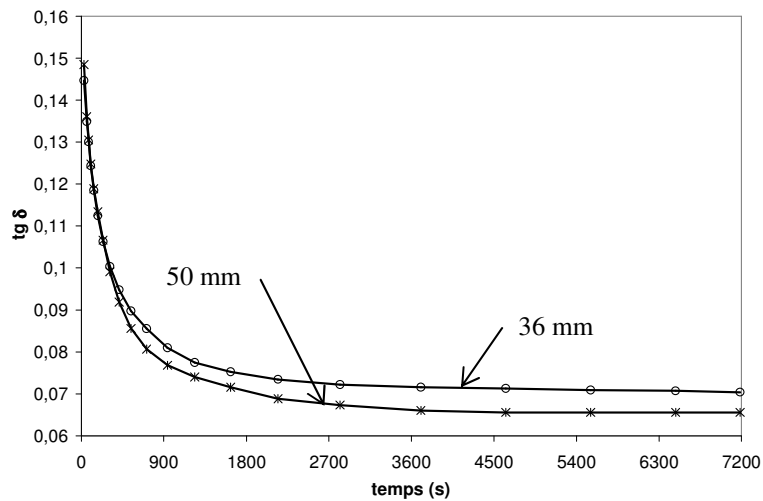


Figure 9-3 – Evolution de l'amortissement $tg \delta$ au cours d'essais de fatigue standard à 27 Hz entre 400 et 4000 N de plots de la formulation PP (40% SR) de hauteur 36 mm (standard) et 50 mm.

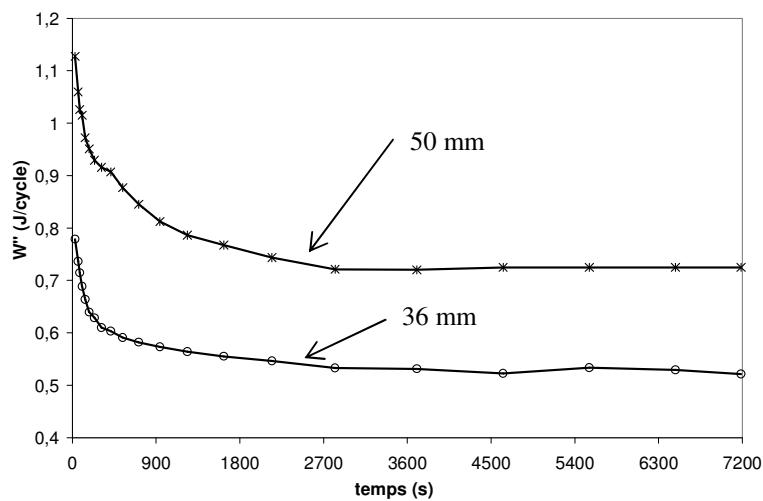


Figure 9-4 – Evolution du travail dissipé W'' (en J/cycle) au cours d'essais de fatigue standard à 27 Hz entre 400 et 4000 N de plots de la formulation PP (40% SR) de hauteur 36 mm (standard) et 50 mm.

- Modélisation de l'autoéchauffement avec Comsol® et taux de conversion en chaleur pour $h = 50$ mm pour la formulation PP (40% SR)

Le changement de hauteur de l'échantillon mène à une augmentation des échanges thermiques par convection et par rayonnement sur sa couronne.

Afin de prendre en compte ces changements, il est nécessaire de modifier la géométrie de l'échantillon dans la simulation.

La stabilisation thermique à 110°C pour un échantillon de la formulation PP (40% SR) de hauteur 50 mm est simulée pour une valeur du terme source de $Q = 0,310$ J/cycle. Ainsi, le taux de conversion en chaleur est de 42% à la stabilisation. En effectuant un léger décalage du déphasage de 0,5°, soit 0,051 ms, ce taux passe à 47%.

Ce résultat est très proche des 45% de conversion obtenus à 27 Hz sur l'échantillon de la formulation PP (40% SR) de hauteur 36 mm, soit 50% après décalage de 0,5° du déphasage. Si le décalage est de 0,139 ms, ces taux passent à 62% pour l'échantillon de hauteur 36 mm et à 59% pour celui de hauteur 50 mm.

La modélisation donne le même résultat pour deux volumes différents.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : PICHON

DATE de SOUTENANCE :
15 février 2010

Prénoms : Pascal Bruno Gaston

TITRE :

FATIGUE THERMOMECHANIQUE DES ELASTOMERES POLYURETHANE : CARACTERISATION EXPERIMENTALE
DE L'EVOLUTION DES MICROSTRUCTURES ET MODELISATION DES ECHANGES THERMIQUES

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2010-ISAL-0012

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis

CLASSE :

RESUME : Deux formulations polyuréthane segmenté, PP et Adilithe VIII[®], ainsi que leurs segments souples et rigides modèles, ont été synthétisées par coulée basse pression. Dans la formulation PP, les segments rigides (SR) sont répartis en une partie dissoute dans la matrice souple, une partie sous forme de nodules amorphes et le reste sous forme de lamelles elles-mêmes organisées sous forme de sphérolites. Il existe un gradient de morphologie radial dans les cylindres de diamètre 39 mm de la formulation PP, lié à l'exothermie de réaction lors de la mise en œuvre. La formulation Adilithe VIII[®] ne présente pas de gradient de morphologie, et montre une bonne séparation de phase.

La microstructure et les propriétés de la formulation PP ont été suivies pendant plusieurs semaines après la mise en œuvre et la cuisson. Au cours de cette période de maturation, l'hydrolyse des fonctions NCO libres pour produire des liaisons urée aux bords des nodules amorphes et des lamelles organisées est à l'origine de l'augmentation du module.

En traction comme en compression statiques uniaxiales, les deux formulations ont des comportements très différents. PP a un comportement viscoélastique et met en évidence un effet Müllins très clair. Par contre, Adilithe VIII[®] a, au-delà d'une certaine contrainte, un comportement viscoélastoplastique. Ce comportement limite la gamme d'utilisation en contrainte de ce matériau, en statique comme en dynamique.

Le caractère viscoélastique des formulations polyuréthane étudiées mène à la dissipation d'une partie du travail mécanique fourni au système lors d'un essai mécanique dynamique. Tout ou partie de ce travail dissipé est converti sous forme de chaleur et conduit à l'autoéchauffement de l'échantillon lors de l'essai. L'essai de fatigue thermomécanique a pour conséquence un micromélange de phases. Au-delà de la T_g des SR, une partie des nodules amorphes se dissout dans la matrice, ce qui a pour conséquence une baisse du module.

Après détermination de tous les échanges thermiques entrant en jeu dans le système, nous avons modélisé avec un bon accord avec l'expérience et sans paramètre ajustable les refroidissements dans l'air d'échantillons de différentes dimensions. La prise en compte d'une résistance thermique de contact entre les plots et les mors en acier a permis de modéliser également les refroidissements d'échantillons entre les mors de fatigue. L'utilisation d'un terme source, relié aux propriétés mécaniques du matériau (complaisance de perte), dans le logiciel de calculs par éléments finis permet de simuler l'autoéchauffement sous contrainte des formulations. La non-stabilisation thermique peut également être simulée avec une équation unique.

MOTS-CLES : Polyuréthane ; maturation ; Fatigue thermomécanique ; SAXS ; Modélisation thermique

Laboratoire (s) de recherche : Institut des Matériaux Polymères / Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires
UMR 5223 INSA de Lyon

Directeurs de thèse: H. SAUTEREAU – F. MÉCHIN

Président de jury : L. DAVID

Composition du jury :

ALIG	Ingo	Maître de Conférences (DKI Darmstadt)	– Examineur
BOUTAOUS	M'hamed	Maître de Conférences (INSA Lyon)	– Examineur
DAVID	Laurent	Professeur (Université Lyon 1)	– Examineur
LAIARINANDRASANA	Lucien	Maître de Recherche HDR (Ecole des Mines de Paris)	– Rapporteur
MECHIN	Françoise	CR CNRS (INSA Lyon)	– Co-directrice de thèse
OTAIGBE	Joshua	Professeur (University of Southern Mississippi)	– Examineur
SAUTEREAU	Henry	Professeur (INSA Lyon)	– Co-directeur de thèse
SEGUELA	Roland	DR CNRS (Université de Lille)	– Rapporteur
TRENTESAUX	Hervé	Société Mérylithe	– Examineur