Modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel

Alice Gros

▶ **To cite this version:**

Alice Gros. Modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. École centrale de Nantes, 2016. Français. NNT : 2016ECDN0018 . tel-01870653v2

HAL Id: tel-01870653
https://theses.hal.science/tel-01870653v2

Submitted on 5 Nov 2020

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.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

Centrale Nantes

Thèse de Doctorat

Alice GROS

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du grade de Docteur de l'École Centrale de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

École doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture

Discipline : *Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces*
Unité de recherche : *Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique*

Soutenue le 8 novembre 2016

Modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel

JURY

Président :	**Pierre-Antoine ALBOUY**, directeur de recherche CNRS, LPS - Université Paris Sud
Rapporteurs :	**Noëlle BILLON**, professeur, CEMEF - Mines ParisTech **Laurent CHAZEAU**, professeur des universités, MATEIS - INSA de Lyon
Examinateurs :	**Julie DIANI**, directeur de recherche CNRS, LMS - École Polytechnique **Yann MARCO**, maître de conférences HDR, IRDL - ENSTA Bretagne **Paul SOTTA**, directeur de recherche CNRS, LPMA - CNRS/Solvay-Lyon
Directeur de thèse :	**Erwan VERRON**, professeur des universités, GeM - École Centrale de Nantes
Co-directeur de thèse :	**Bertrand HUNEAU**, maître de conférences HDR, GeM - École Centrale de Nantes

Modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel

Modelling strain-induced crystallization in natural rubber

Alice Gros

Thèse de doctorat, soutenue le 8 novembre 2016
Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), Umr Cnrs 6183
Directeurs : Erwan Verron et Bertrand Huneau

Président du jury : Pierre-Antoine Albouy (Lps – Université Paris Sud)
Rapporteurs : Noëlle Billon (Cemef – Mines ParisTech)
Laurent Chazeau (Mateis – Insa de Lyon)
Examinateurs : Julie Diani (Lms – École Polytechnique)
Yann Marco (Irdl – Ensta Bretagne)
Paul Sotta (Lpma – Cnrs/Solvay-Lyon)

Résumé

Bien que la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel ait fait l'objet de nombreuses investigations expérimentales au cours du siècle dernier, et notamment ces quinze dernières années, les résultats obtenus ne permettent toujours pas d'aboutir à une compréhension fine des mécanismes physiques en jeu, limitant la modélisation à des approches phénoménologiques.

La présente thèse vise à élaborer un modèle rendant qualitativement compte des phénomènes observés lors d'un essai de traction uniaxiale du caoutchouc naturel. Dans un premier temps, une chaîne représentative modélise le réseau amorphe dont l'inhomogénéité est exprimée au travers de la distribution des longueurs des chaînes polymères qu'on suppose déformées à force égale. Les conditions de cristallisation et de fusion sont ensuite définies par la thermodynamique de changement de phase classique à laquelle est ajouté le caractère enchevêtré du réseau ; les conditions obtenues éclaircissent notamment la relation entre la déformation et la température lors de la fusion des cristallites. Finalement, un modèle de chaîne semi-cristallisée associant l'inhomogénéité des chaînes amorphes et l'hétérogénéité due à la présence de la phase cristalline est proposé, puis inclus dans une loi de comportement de type full-network dont les équations sont adaptées en conséquence. Ce travail aboutit à un modèle thermo-mécanique complet permettant de décrire qualitativement la réponse du caoutchouc naturel, ainsi qu'à une description interprétative originale de la cristallisation sous tension.

Mots-clefs

Cristallisation sous tension ; caoutchouc naturel ; modèle physique ; modèle de réseau hétérogène ; loi de comportement ; thermodynamique de changement de phase.

Abstract

Despite the numerous experimental investigations performed over the past century and more intensively in the last fifteen years, strain-induced crystallization taking place in natural rubber still remains hardly understood in its precise mechanisms, leading models to remain phenomenological ones.

The present study aims to develop a physically-motivated model which qualitatively reproduces physical phenomena observed during an uniaxial tensile test. Firstly, the amorphous network is assumed to deform in an equal-force manner, resulting in a representative chain encompassing the inhomogeneity of matter through the chain-length distribution. Secondly, based on classical thermodynamics and on the entangled nature of the polymer network, both crystallization and fusion conditions are established. Moreover the derivation of the equilibrium point of a finite crystallite in a deformed network clarifies the tight relation between deformation and temperature during fusion. Finally, a semi-crystallized chain is defined, accounting for both the inhomogeneity of the amorphous phase and the heterogeneity due to the presence of a crystalline phase. This chain is included in a modified full-network model, initially dedicated to amorphous networks. This work leads to a complete thermo-mechanical constitutive equation which qualitatively reproduces the response of natural rubber in tension, but also to an original interpretative description of strain-induced crystallization.

Key Words

Strain-induced crystallization ; natural rubber ; physical model ; constitutive equations ; heterogeneous network model ; thermodynamics of phase transitions.

Remerciements

Il me tient à cœur de témoigner en premier lieu de ma profonde gratitude envers Erwan Verron et Bertrand Huneau, dont le constant soutien, la patience et la souplesse de travail m'ont été aussi précieux que leur enthousiasme scientifique. J'espère avoir, en retour de leur dévouement, répondu à toutes leurs attentes.

J'associe à ces remerciements Masatoshi Tosaka pour les multiples discussions que nous avons eues, ainsi que d'avoir rendu possible le financement d'un séjour scientifique enrichissant à l'Institute for Chemical Research de l'Université de Kyoto, auquel je dois son financement.

Je remercie en outre le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, qui par le biais du contrat doctoral, a permis ces conditions de travail.

Je souhaite également faire part de toute ma reconnaissance envers Noëlle Billon et Laurent Chazeau pour le soin avec lequel ils se sont penchés sur le présent mémoire, de même qu'envers Pierre-Antoine Albouy, Julie Diani, Yann Marco et Paul Sotta pour leur méticuleux examen de ce travail. Je remercie sincèrement chacun des membres du jury pour son implication, ainsi que pour toutes les remarques et discussions dont je m'efforcerai de tirer le meilleur parti.

J'ai par surcroît éprouvé un très grand plaisir à travailler au sein du GeM à l'École Centrale, et remercie chaleureusement toutes les personnes côtoyées à cette occasion, tout autant par ailleurs que les collègues rencontrés au cours des conférences.

Je sais enfin un gré infini à ma famille de son amour et de son inestimable soutien.

Table des matières

Introduction générale **13**

État de l'art et contexte de l'étude **19**

I Cristallisation sous tension du caoutchouc naturel **21**
1 Le caoutchouc naturel 21
1.1 Le polyisoprène 21
1.2 Réseau de chaînes et réticulation 22
1.3 Comportement mécanique lors d'un cycle de traction uniaxiale 27
1.4 Cristallisation thermique 30
2 Résultats expérimentaux de cristallisation sous tension 31
2.1 Méthodes de mesure 31
2.2 Influence de l'extension et de l'extension maximale 32
2.3 Influence du degré de réticulation 34
2.4 Influence de la température 37
2.5 Influence de la vitesse de chargement 40

II État de l'art des modèles de cristallisation sous tension **43**
1 Modèles descriptifs proposés dans la littérature 43
2 Modélisation de chaînes et réseaux sans cristallisation 47
2.1 Représentation des chaînes par la mécanique statistique . . 47
2.2 Modèles de réseau 47
3 Modèles de cristallisation sous tension du caoutchouc naturel . . . 50
3.1 Modèles physiques 50
3.2 Modèles mécaniques basés sur la mécanique statistique . . 50
3.3 Autres approches 52

Élaboration du modèle **55**

Stratégie de modélisation **57**

III Inhomogénéité de la matière et chaîne représentative amorphe **61**
1 Construction d'une chaîne représentative inhomogène amorphe . . 61
1.1 Modèle de chaîne statistique 61
1.2 Chaîne représentative inhomogène amorphe 65
2 Distribution de longueurs de chaîne 69
2.1 Analyse de données de thermoporométrie 69
2.2 Influence du degré de réticulation sur la distribution 78

IV Thermodynamique de cristallisation et de fusion **83**
1 Cristallisation dans un réseau homogène 83
1.1 Cinétique de cristallisation sous tension 83
1.2 Théorie de germination 85
1.3 Énergies d'interface et morphologie des cristallites 91
1.4 Critères de cristallisation dans un réseau 97
2 Fusion dans un réseau homogène 101
2.1 Définition du point de fusion 101
2.2 Équivalence déformation-température du point de fusion . 103
2.3 Mise en exergue de la surfusion 104
3 Application au cas d'un réseau hétérogène 107

V Modèle thermo-mécanique complet **109**
1 Mise en œuvre théorique 109
1.1 1D : description de la chaîne représentative semi-cristallisée 109
1.2 3D : mise en œuvre du modèle *full-network* 116
2 Description interprétative de la cristallisation sous tension 121
3 Algorithme 125
3.1 Calculs en amont 127
3.2 Modèle *full-network* semi-cristallisé 131

Résultats et discussion **135**

VI Simulation d'un cycle de traction uniaxiale **137**
1 Paramètres et variables 137
1.1 Entrées du modèle 137
2 Exemple de résultats sur un cas représentatif 139
2.1 Courbes contrainte-déformation et de taux de cristallinité . 140
2.2 Observation des grandeurs à l'échelle des chaînes représentatives dans la sphère du modèle *full-network* 142
2.3 Comportement des chaînes représentatives de directions différentes 144

3 Discussion sur le choix des paramètres 151
3.1 Distribution des enchevêtrements 151
3.2 Énergies d'interface 154
3.3 Distribution des longueurs de chaîne 158
3.4 Bilan 159
4 Influence des variables 159
4.1 Influence de l'extension maximale 159
4.2 Influence du degré de réticulation 160
4.3 Influence de la température 162

VII Développements et autres cas d'étude 165
1 Degré de réticulation optimal 165
1.1 Seuil de cristallisation 165
1.2 Vitesse maximale de cristallisation 169
2 Sollicitation multiaxiale 170

Conclusion générale 175

Annexes 181

A Conversion de valeurs de degré de réticulation 183

B Procédure expérimentale des résultats du chapitre IV 185
1 Materials 185
2 WAXD experiments 186
3 Processing of the WAXD data 186
4 Tensile measurement 187

C Glossaire des notations 189
1 Constantes 189
2 Exposants et indices 189
3 Variables 190

Références bibliographiques 193

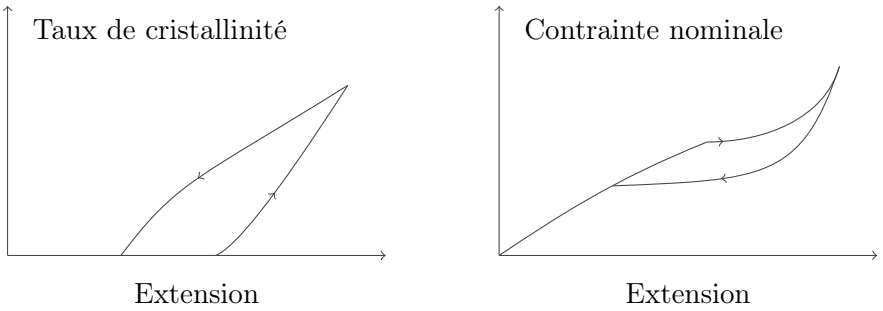
Introduction générale

Introduction générale

Proposée seulement dans les années 1920 par Staudinger, la notion de macromolécule comme élément constituant des polymères demandera encore une dizaine d'années avant d'être largement acceptée par la communauté scientifique. L'étude statistique des configurations de ces chaînes macromoléculaires s'est ensuite rapidement développée et imposée pour la description et la modélisation du comportement des polymères, solides dans le cas présent. Parmi les phénomènes remarquables auxquels se sont intéressés les scientifiques compte la cristallisation sous tension des élastomères, et notamment du caoutchouc naturel, mise en évidence pour la première fois aux rayons X par Katz en 1925 [1]. Une quinzaine d'années plus tard, Clark *et al.* [2] proposent une corrélation entre ce changement de phase et l'hystérèse observée dans la réponse mécanique du caoutchouc à une déformation uniaxiale. Depuis lors, les investigations expérimentales se sont succédées afin de qualifier, quantifier et expliquer ce phénomène très souvent invoqué comme la raison principale des excellentes propriétés de tenue en fatigue du caoutchouc naturel, justifiant grandement son utilisation fréquente dans l'industrie. Bien que ces travaux aient amélioré notre connaissance de la cristallisation sous tension, particulièrement dans les quinze dernières années suite à des progrès notables dans les techniques de mesure aux rayons X, les résultats obtenus ne permettent pas encore de comprendre intégralement la nature des mécanismes en jeu, et les quelques modèles de comportement existants sont dans leur grande majorité phénoménologiques. Ceux-ci visent à reproduire les deux courbes « taux de cristallinité-extension » et « contrainte-extension », dont les allures peuvent être schématisées comme suit (courbes idéalisées de réponse à un essai de traction uniaxiale charge-décharge d'un caoutchouc naturel réticulé) :

1. J. R. Katz (1925). Röntgenspektrographische Untersuchengen am gedehnten Kautschuk und ihre mögliche Bedeutung für das Problem der Dehnungseigenschaften dieser Subtanz ». *Naturwissenschaften*, vol. 13, no. 19, p. 410–416.

2. G. L. Clark, M. Kabler, E. Blanker, J. M. Ball (1940). « Hysteresis in Crystallization of Stretched Vulcanized Rubber from X-Ray Data Correlation with Stress-Strain Behavior and Resilience ». *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 32, no. 11, p. 1474–1477.



L'augmentation de la fraction cristalline dans le matériau lors de l'extension, ainsi que sa fusion lors de la décharge vers l'état initial, présentées sur le schéma de gauche, influencent sensiblement la réponse mécanique présentée à droite. Le développement de modèles se heurte notamment à la définition d'un seuil de cristallisation réaliste et à l'explication de l'hystérèse induite lors de la décharge. En effet, la complexité des phénomènes mis en jeu constitue un obstacle à une vision claire de l'ensemble du problème, invitant à se limiter à des descriptions phénoménologiques n'intégrant généralement pas les notions thermodynamiques qui gouvernent pourtant les changements de phase.

Dans ce contexte, encouragés par la variété des résultats expérimentaux existants, nous cherchons dans la présente thèse à développer un modèle dédié à la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel et incluant quelques phénomènes physiques clefs. L'objectif n'est pas de reproduire précisément les résultats expérimentaux quantitatifs mais de capturer qualitativement les tendances observées lorsque diverses variables changent. Face à la complexité du problème, il est en pratique nécessaire d'extraire préalablement quelques caractéristiques physiques importantes mises en exergue par les études expérimentales, puis dans un second temps de définir le cadre mécanique et thermodynamique permettant la prise en compte de ces éléments dans une loi de comportement. Notre étude se limitant à la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel réticulé dans des conditions de sollicitation statiques et dans le domaine de comportement élastique, les points-clefs que nous retenons sont les suivants :

- le caractère aléatoire de la réticulation, conduisant à une *inhomogénéité* du réseau traduite par une distribution de longueurs de chaîne ;
- le *caractère enchevêtré* des chaînes empêchant celles-ci de se mouvoir librement les unes par rapport aux autres ;
- la présence d'une *hétérogénéité* de la matière lors de la coexistence de phases cristallisée et non cristallisée ;
- l'existence d'une *orientation* préférentielle des chaînes lors de la déformation du réseau.

La prise en compte successive de ces éléments structure les chapitres de ce manuscrit, dont les deux premiers permettent avant tout de dresser un tableau général de l'état des connaissances sur la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel (chapitre I) puis de rendre compte des modèles existants (chapitre II). Le cœur du

manuscrit s'intéresse à la modélisation à proprement parler et s'organise de la façon suivante.

1. Le chapitre III propose de prendre en compte l'inhomogénéité du réseau au travers d'une chaîne moyenne représentative de la distribution des longueurs de chaîne, en terme de réponse mécanique. L'évolution de cette distribution en fonction du degré de réticulation est ensuite observée afin de déterminer les caractéristiques topologiques du réseau.
2. Le chapitre IV développe de nouvelles conditions de cristallisation et de fusion fondées sur l'approche thermodynamique classique en y incluant les enchevêtrements entre chaînes. Leur définition permet notamment de clarifier les liens entre déformation et température dans le phénomène de fusion.
3. Le chapitre V réunit les points clefs précédents en définissant le comportement d'une chaîne représentative hétérogène (semi-cristallisée), et y ajoute l'effet de l'orientation des chaînes par le choix d'un modèle tri-dimensionnel dans lequel s'allient ainsi tous les phénomènes physiques susmentionnés. Fort de ce modèle, une nouvelle interprétation du phénomène de cristallisation sous tension est proposée, permettant finalement de construire un algorithme original pour l'implantation numérique du modèle.

Les chapitres VI et VII, constituant la troisième et dernière partie du manuscrit, permettront d'évaluer la sensibilité du modèle proposé. Celui-ci sera appliqué à divers cas de sollicitation rencontrés dans la littérature.

État de l'art et contexte de l'étude

Chapitre I

Cristallisation sous tension du caoutchouc naturel

Introduction

La cristallisation sous tension du caoutchouc naturel, en particulier sa caractérisation expérimentale, fait aujourd'hui l'objet d'une littérature foisonnante. Ainsi, les revues suivantes en font de très complètes synthèses : Tosaka (2007) [Tosaka 07a], Huneau (2011) [Huneau 11], Toki (2014) [Toki 14], Albouy et Sotta (2015) [Albouy 15]. On pourra également se référer aux thèses expérimentales sur le sujet, dont les parties proposant l'état de l'art sont très fournies : Trabelsi (2002) [Trabelsi 02], Marchal (2006) [Marchal 06], Beurrot (2012) [Beurrot 12], Rublon (2013) [Rublon 13], Vieyres (2013) [Vieyres 13a], Candau (2014) [Candau 14a].

Dans le présent chapitre, nous présentons de façon qualitative un état de l'art sur le sujet. Après une présentation du caoutchouc naturel mettant fortement l'accent sur l'organisation de son réseau, nous mentionnons brièvement quelques résultats sur le comportement mécanique et la cristallisation thermique en nous cantonnant strictement aux aspects qui nous intéressent dans cette thèse. La deuxième section est plus particulièrement orientée vers le phénomène de cristallisation sous tension, dont nous présentons un aperçu restreint aux résultats expérimentaux sous chargement cyclique. Par ailleurs, nous limitons strictement cet état de l'art au caoutchouc naturel non chargé et à sa cristallisation induite par des chargements simples. Certaines sections sont délibérément très sommaires, faisant un choix tranché sur les aspects davantage développés compte tenu de ce qui est déjà fourni par les thèses sus-citées : dans la première section, l'accent est mis sur l'organisation du réseau, puis dans la seconde section, les aspects expérimentaux sont présentés de façon succincte afin de prendre un peu de recul et avoir une vision d'ensemble des données dont nous disposons.

1. Le caoutchouc naturel

1.1. Le polyisoprène

Le caoutchouc naturel, obtenu par coagulation et séchage de latex, est composé de macromolécules de polyisoprène, de formule générale $(C_5H_8)_n$. Ainsi que représenté sur la figure I.1, les chaînes peuvent prendre les configurations *cis-* (liaisons simples carbone-carbone du même côté de la liaison double) ou *trans-* (liaisons simples d'une

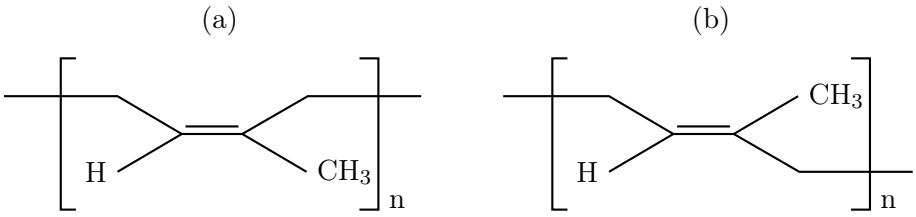


FIGURE I.1 – (a) Poly(*cis*-1,4-polyisoprène) et (b) poly(*trans*-1,4-polyisoprène).

part et d'autre de la liaison double), le premier composant très majoritairement le caoutchouc provenant d'arbres Hévéa, le second d'arbres Gutta-Percha. La synthèse chimique de chaînes de polyisoprène ne permet, de nos jours, d'obtenir que des taux de conformation *cis* ne pouvant rivaliser avec la formation naturelle du latex d'Hévéa dont la composition est en quasi-totalité du poly(*cis*-1,4-polyisoprène), affectant grandement les propriétés du produit obtenu.

Le caoutchouc naturel est un polymère semi-cristallin, c'est-à-dire que seulement sous certaines conditions, les chaînes dans un état initial désordonné qualifié d'*amorphe* peuvent partiellement constituer des zones de phase cristalline composée de chaînes empaquetées de façon très ordonnée. Ces arrangements constituent les *cristallites* du caoutchouc, dont la structure cristalline est toujours discutée [Huneau 11], hésitant entre monoclinique ($\beta = 92°$) et orthorombique. Les paramètres de maille proposés par Bunn en 1942 [Bunn 42] sont $a_0 = 12,46$ Å, $b_0 = 8,89$ Å, $c_0 = 8,10$ Å (c est la direction des chaînes), correspondant à 4 chaînes de 2 monomères dans une maille élémentaire. Les plans cristallographiques (200), (120) et (002) (perpendiculaire à l'axe des chaînes) créés par les groupes méthyles sont détectables par rayons X et fournissent des informations sur les dimensions des cristallites, le taux de cristallinité (fraction de phase cristalline dans le matériau), l'orientation des cristallites ou encore les paramètres de la maille cristalline.

1.2. Réseau de chaînes et réticulation

Réticulation

Le processus de réticulation d'un polymère (vulcanisation dans le cas du caoutchouc naturel, nécessitant une cuisson après ajout des agents vulcanisants et additifs associés) crée des ponts chimiques entre les macromolécules, changeant grandement les propriétés du matériau. En effet, ces points de réticulation lient les macromolécules entre elles et évitent le glissement des unes par rapport aux autres. Les agents vulcanisants pour le caoutchouc naturel sont généralement le peroxyde ou le soufre, ce dernier nécessite l'ajout d'autres agents activateurs et accélérateurs, mais semble former un réseau plus homogène que le peroxyde [Suzuki 10, Valentín 10, Che 12]. Ceci serait dû à la vitesse de création des ponts chimiques, laissant plus ou moins de temps aux particules de se diffuser et aux chaînes de se réorganiser (voir aussi la fin de la section 2.3). Dans l'industrie, des charges telles que le noir de carbone

sont souvent ajoutées pour renforcer et rigidifier la matière, mais elles ne feront pas l'objet d'étude dans cette thèse.

Le réseau réticulé ainsi formé peut être caractérisé par la longueur moyenne de la portion de macromolécule entre deux points de réticulation – appelée *chaîne* –, ou de façon équivalente, le nombre de ces portions. Trois techniques sont généralement utilisées pour déterminer la longueur moyennes de ces chaînes, ou de façon équivalente en connaissant la densité du matériau, la densité de chaînes (quantité de chaînes dans un volume unitaire).

- Par déduction des essais mécaniques de traction uniaxiale : la réponse à la déformation (avant que ne se produise la cristallisation) est directement liée à la densité de chaînes suivant une expression de la contrainte nominale en petites déformations. L'hypothèse de réseau affine ou fantôme est généralement effectuée.
- Par essais de gonflement : le matériau est mis à tremper dans un solvant adapté (le toluène dans le cas du caoutchouc naturel) et gonfle librement en désenchevêtrant ses chaînes. Connaissant l'affinité du solvant avec le polymère en question, la relation de Flory-Rehner permet de déduire du taux de gonflement la densité des chaînes (une faible capacité à gonfler implique un réseau contraint par les points de réticulation et donc des chaînes plus courtes) [Flory 53].
- Par utilisation de la résonance magnétique nucléaire (RMN, ou NMR en anglais pour *Nuclear Magnetic Resonance*) dans l'analyse et le traitement des couplages dipolaires résiduels (*residual dipolar couplings*), se développant de plus en plus depuis le début du siècle notamment en biologie (protéines). Son utilisation pour le caoutchouc naturel ne date que de 2005 avec les travaux de Saalwächter *et al.* [Saalwächter 05].

Les deux premières méthodes sont majoritairement utilisées, tandis que l'utilisation de la RMN, probablement en raison de la technicité de sa mise en œuvre, reste limitée aux co-auteurs de Saalwächter [Saalwächter 07, Valentín 08, Che 12, Vieyres 13b]. Ces derniers pointent les aléas et approximations de la méthode par essais de gonflement [Valentín 08] et effectuent des comparaisons approfondies avec les deux autres méthodes. Une étude comparative de Vieyres *et al.* [Vieyres 13b] détaille bien les différentes techniques et hypothèses sous-jacentes, montrant que les résultats peuvent varier du simple au double. Quelle que soit la méthode employée, il est donc nécessaire d'avoir conscience des hypothèses, des limitations, et, bien qu'encore mal comprise, de la prise en compte (partielle) d'enchevêtrements.

Les techniques de mesure peuvent donc fournir des résultats variables, et les « recettes » de vulcanisation au soufre (ingrédients et temps de cuisson) varient aussi en fonction des auteurs ; c'est pourquoi il est délicat de comparer les matériaux et résultats obtenus d'une étude sur l'autre. De surcroît, les grandeurs traduisant le degré de réticulation diffèrent aussi selon les travaux, rendant fastidieuses les comparaisons. Celles-ci sont les suivantes.

- La quantité de réticulant : il s'agit de la donnée initiale, incluse dans la recette

du caoutchouc exprimée en pcc (pour *pour cent de caoutchouc*, c'est-à-dire pour cent parties de caoutchouc en masse, soit la quantité de réticulant pour 100 grammes de caoutchouc ; la notation anglaise est phr pour *per hundred of rubber*). Cette grandeur n'est pas utilisée pour caractériser le matériau puisque d'autres variables de fabrication entrent en jeu.

- La densité de chaînes actives ν (*network chain density*) : il s'agit du nombre de chaînes (entre deux points de réticulation) dans un volume unitaire de caoutchouc. Elle s'exprime généralement en mol/cm^3, ou parfois en mol/g.
- La densité de réticulation ν_r (*crosslink density*) : il s'agit du nombre de points de réticulation dans un volume unitaire de caoutchouc, *qui ne doit pas être confondue avec* ν. Elle s'exprime dans les mêmes unités que ν et lui est liée par la relation $2\nu_r = \nu$ en supposant les points de réticulation tétrafonctionnels ;
- La masse molaire M_{ch} de la chaîne, en g/mol.
- Le nombre de monomères réels N_m dans la chaîne (longueur de chaîne exprimée en nombre de monomères réels).
- Le nombre de segments de Kuhn N dans la chaîne (longueur de chaîne exprimée en nombre de segments de Kuhn). Rarement utilisée dans les travaux expérimentaux, cette notion sera expliquée à la section III.1.1.

Ces grandeurs peuvent être liées les unes aux autres par la constante d'Avogadro N_A, à la densité ρ du matériau (supposée homogène dans le matériau) et aux masses molaires M_m et M_0 des monomères réels et de Kuhn respectivement. Exception faite de la quantité de soufre, toutes les grandeurs traduisent ce qu'on peut appeler génériquement le *degré de réticulation*.

Un tableau recensant des valeurs du taux de soufre, du degré de réticulation fourni et des grandeurs calculées équivalentes sur quelques travaux récents traitant de la cristallisation sous tension est proposé en annexe A. Il a pour unique but de savoir convertir approximativement une grandeur vers une autre afin de comparer plus aisément les matériaux de différents travaux. De telles comparaisons resteraient à faire avec précaution, quand bien même le degré de réticulation serait identique. En effet, les différences des recettes ne sont pas prises en compte et les méthodes de mesure diffèrent également. Les études sur les matériaux réticulés au peroxyde étant actuellement moins nombreuses, le recensement (non exhaustif) est limité à la réticulation au soufre. La figure I.2 représente les données recensées exprimées en masse molaire. Malgré des disparités non négligeables pour une même quantité de soufre, les valeurs et tendances sont globalement similaires, laissant espérer que les matériaux utilisés dans les différentes études sont sensiblement équivalents (de grandes disparités pour une même quantité de réticulant auraient soulevé la question de la similarité des structures du réseau, comme c'est le cas des différences de propriétés entre les réseaux réticulés au soufre ou au peroxyde).

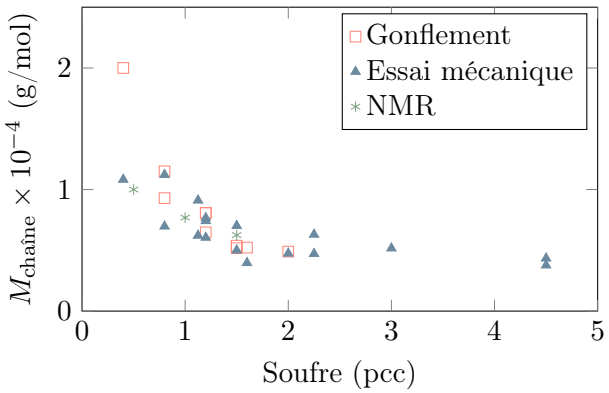


FIGURE I.2 – Représentation des valeurs de degrés de réticulation recensées pour différentes quantités de soufre en masse molaire $M_{\text{chaîne}}$, d'après les valeurs données en annexe A.

Distribution de longueurs de chaîne

Si la détermination de la densité de chaînes est très courante dans la caractérisation d'un matériau, il n'en va pas de même pour la distribution de celle-ci, du fait du manque de technique aisée le permettant. En effet, le caractère aléatoire de la réticulation confère au réseau une inhomogénéité (même moindre), mais cette dernière ne peut être révélée simplement à l'échelle macroscopique. Les différentes techniques de chromatographies sont impuissantes dès lors que le réseau est réticulé, et les deux seules méthodes existantes pour évaluer l'inhomogénéité du réseau sont, à notre connaissance, la RMN et la thermoporométrie. Saalwächter et ses co-auteurs proposent ainsi des distributions par des mesures de RMN pour différents degrés de réticulation de caoutchouc naturel [Saalwächter 05, Saalwächter 07, Valentín 08, Che 12, Vieyres 13b]. La thermoporométrie (aussi appelée thermoporosimétrie), à mettre en parallèle avec l'expérience de gonflement, consiste à faire gonfler le réseau par un solvant pour désenchevêtrer les chaînes, puis de supposer que l'espace formé entre les chaînes correspond à des pores remplis de solvant. Une mesure de DSC (calorimétrie différentielle à balayage, *Differential Scanning Calorimetry* en anglais) permet ensuite d'observer la solidification et la fusion du solvant, et d'en déduire la taille des pores selon les températures auxquelles les transformations se produisent. Malheureusement, il ne semble pas exister de moyen d'en déduire une distribution de longueurs de chaîne, et seule la démonstration de l'existence d'une inhomogénéité et une analyse relative entre échantillons sont possibles. Nous proposerons ainsi un traitement sommaire à la section III.2 appliqué à des courbes fournies par Candau *et al.* [Candau 14a, Candau 16]. Il convient par ailleurs de mentionner l'étude de Suzuki *et al.* par CV-SANS *(Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering)* de caoutchouc réticulé au peroxyde et gonflé au toluène qui permet, pour une composition connue d'éléments (caoutchouc, toluène et protéines), d'observer la diffraction de chacun d'entre eux [Suzuki 10]. Cette méthode est appliquée au polyisoprène synthétique [Ikeda 09, Ikeda 14] et au caoutchouc naturel [Suzuki 10] par Ikeda et ses

coauteurs. Elle ne permet cependant d'obtenir qu'une idée du degré d'inhomogénéité, et non une allure de distribution de longueurs de chaîne.

Finalement, les informations sur la distribution des longueurs de chaîne pour un caoutchouc réticulé restent encore très limitées. Sont disponibles dans la littérature les courbes obtenues par NMR de Saalwächter et ses co-auteurs, les courbes de thermoporométrie de Candau *et al.*, et celles que ces derniers obtiennent par croisement de résultats expérimentaux de cristallisation sous tension et de modèle ([Candau 14b] et figure 5 du chapitre 12 de [Candau 14a]). Il reste cependant des données intéressantes sur le caoutchouc non vulcanisé, obtenues par chromatographie sur gel perméable (GPC), indiquant une distribution de masse molaire bimodale comme indiqué sur la figure I.3 reproduite des travaux de Tanaka *et al.* [Tangpakdee 96, Tanaka 01].

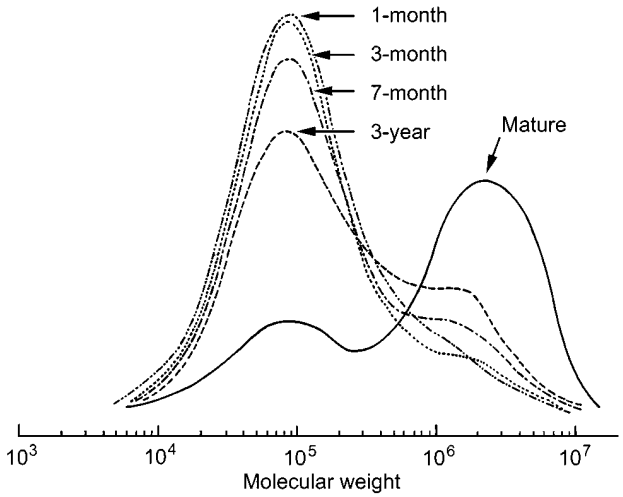


FIGURE I.3 – Distribution de masse molaire par GPC de caoutchoucs naturels extraits d'Hévéas de différents âges. D'après [Tanaka 01].

Pour terminer, Flory [Flory 53] propose des modèles de polymérisation basés sur des considérations statistiques (et déclinés à différents types de polymères, dont des copolymères par exemple), reliant la probabilité qu'un monomère s'ajoute à une chaîne à la distribution des longueurs de chaîne. Le caoutchouc naturel réticulé étant plutôt le résultat de macromolécules plus ou moins aléatoirement « divisées » en chaînes par les points de réticulation et évoquant ainsi davantage des scissions de chaînes [1], l'application des expressions proposées soulève des interrogations.

Enchevêtrements

Le réseau, outre les points de réticulation, comporte aussi des enchevêtrements de chaînes, dont les effets sont pris en compte par le *tube-model* développé par Edwards,

1. Nous pourrions, sur cette idée, concevoir une modélisation se basant sur un réseau initial de macromolécules dont la distribution suit les courbes de la figure I.3 et considérant statistiquement que des points de réticulation viennent les « diviser ».

puis enrichi avec Doi [Edwards 67, Doi 78a, Doi 78b, Doi 78c] ainsi qu'avec Vilgis [Edwards 86, Edwards 88]. Ces enchevêtrements ou contraintes topologiques sont cependant physiquement mal définis et de ce fait difficilement mesurables. La longueur moyenne (de masse molaire M_e) entre deux points d'enchevêtrements est déduite des changements de comportement de la matière par des expériences de rhéologie ou de viscosité par exemple, ou encore par gonflement ou mesures de diélectricité. Ces analyses ont principalement été effectuées dans les années 60 et la plupart des auteurs reprennent ces valeurs depuis. Les articles récents utilisent ainsi essentiellement les résultats de Fetters *et al.* [Fetters 94] et Sanders *et al.* [Sanders 68], mais quelle que soit la source, les deux zones de valeurs qui apparaissent de façon récurrente pour la masse molaire critique M_c (pour laquelle le matériau change de comportement) et/ou M_e sont les suivantes.

- Autour de $6\,000 - 7\,000$ g/mol : il s'agit des masses molaires auxquelles sont observés des changements marqués de comportement, et sont généralement attribuées à la masse molaire critique M_c. Sanders *et al.* attribue ces valeurs à M_e et Chenal *et al.* [Chenal 07a, Chenal 07b] les reprennent.
- Autour de $3\,000 - 3\,500$ g/mol : ce sont généralement les masses molaires M_e entre deux enchevêtrements, calculées comme étant la moitié de M_c.

Des résutats permettant d'avoir une idée de l'organisation des enchevêtrements se trouvent également du côté des simulations, et en particulier de celles des analyses des chemins primitifs (PPA, *primitive path analysis* en anglais) qui consiste à étudier les chemins les plus courts possibles reliant les deux extrémités de la chaîne sans violer les contraintes topologiques. Ces analyses s'inspirent souvent des premiers travaux d'Edwards et Vilgis [Edwards 86, Edwards 88] sur la formulation de la prise en compte des enchevêtrements dans le réseau en représentant d'abord les enchevêtrements sous forme d'anneaux dans lesquels coulissent deux chaînes. Parmi ces analyses PP, nous pouvons citer Li *et al.* [Li 11] puis Steenbakkers *et al.* [Steenbakkers 14] qui ont effectué leur simulation sur des réseaux non-réticulés monodispersés (macromolécules de même longueur dans le réseau) pour des macromolécules de différentes longueurs. Steenbakkers *et al.* indiquent, pour différents réseaux monodispersés de macromolécules de *cis*-1,4-polyisoprene, les longueurs d'enchevêtrements moyens pour chacun de ces réseaux. La figure I.4 adaptée de la référence [Steenbakkers 14] indique les résultats obtenus pour les différents réseaux, avec leurs propres résultats (triangles) et ceux de Li *et al.* [Li 11] (ligne continue). Celle-ci est indiquée comme étant en désaccord avec la valeur obtenue par détermination du plateau du module rhéologique par Abdel-Goad *et al.* [Abdel-Goad 04] (ligne pointillée) qu'elle ne devrait pas dépasser (c'est à ce plateau que doivent être comparées les longueurs d'enchevêtrement, en principe uniquement pour les réseaux lâches [Everaers 12]).

1.3. Comportement mécanique lors d'un cycle de traction uniaxiale

Le caoutchouc naturel est reconnu pour ses propriétés mécaniques, dont notamment une excellente tenue en fatigue. De très nombreux résultats expérimentaux

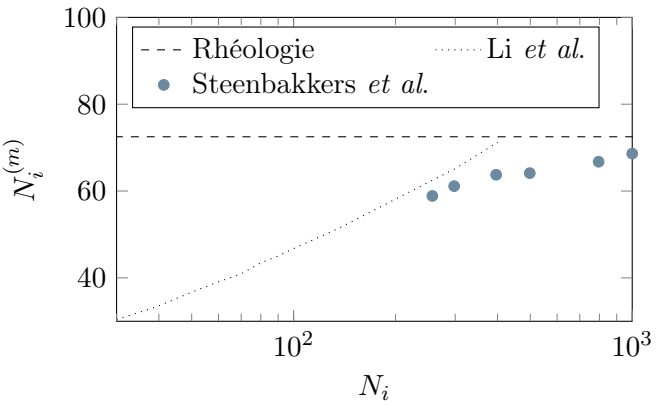


FIGURE I.4 – Nombre de monomères réels entre deux enchevêtrements N_e en fonction du nombre de monomères réels des chaînes du réseau N_m. En ligne continue les résultats de Li *et al.* [Li 11], en triangles ceux de Steenbakkers *et al.* [Steenbakkers 14]. La ligne pointillée horizontale est obtenue par détermination du plateau du module rhéologique [Abdel-Goad 04]. Adapté de [Steenbakkers 14].

faisant varier différents paramètres sont disponibles dans la littérature. Est proposée ici une synthèse graphique extrêmement sommaire de l'influence de quelques paramètres classiques qui nous intéressent sur les courbes contrainte-déformation : extension (figure I.5.a), vitesse de chargement (figure I.5.b), degré de réticulation (figure I.6) et température (figure I.7).

Les comportements sont fortement non linéaires dans le domaine de déformation considéré, et toutes les courbes présentent les mêmes caractéristiques. Il est difficile de les commenter pertinemment sans prendre en compte l'effet de la cristallisation induite par la déformation, qui a un impact direct sur la contrainte et notamment sur l'hystérèse caractéristique qu'elle induit. Elles sont donc mises en relation avec le taux de cristallinité comme indiqué sur la figure I.8.

- Pendant la charge est observé un point particulier (indiqué par la flèche λ_C sur la figure I.8) où le matériau raidit fortement, parfois après un court plateau. C'est l'extension à laquelle des cristallites, induites par la déformation, apparaissent dans le matériau : il s'agit de la cristallisation sous tension.
- La fraction cristalline continue ensuire d'augmenter tandis qu'un raidissement important est observé dans le comportement mécanique.
- Le début de la décharge s'accompagne d'une brusque chute de la contrainte, suivie d'une diminution plus douce ou parfois même d'un plateau. Les cristaux disparaissent progressivement pendant ces phases.
- Le point où le chemin de décharge rejoint celui de la charge (noté par la flèche λ_M sur la figure I.8) se trouve systématiquement à des extensions inférieures à celles de début de cristallisation.

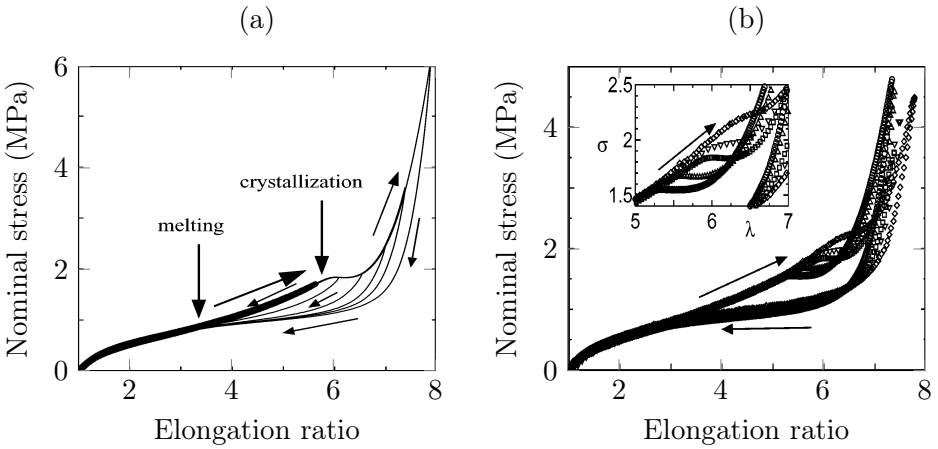


FIGURE I.5 – Influence de l'extensions maximale (a) et de la vitesse de chargement (b) sur la courbe contrainte-déformation pour un cycle de traction uniaxiale. Température : 29 °C ; légende : ◯, △, □, ▽ puis ◇ pour des vitesses variant resp. de 0,0007 à 7 s^{-1}. D'après [Miyamoto 03].

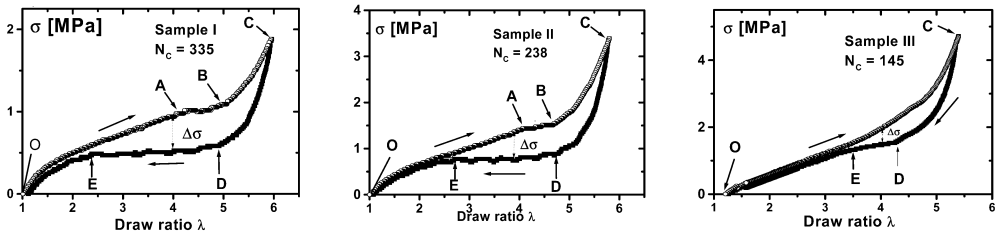


FIGURE I.6 – Influence du degré de réticulation sur la courbe contrainte-déformation pour un cycle de traction uniaxiale. Température ambiante. D'après [Trabelsi 03] (voir la remarque en annexe A concernant les valeurs de N_c

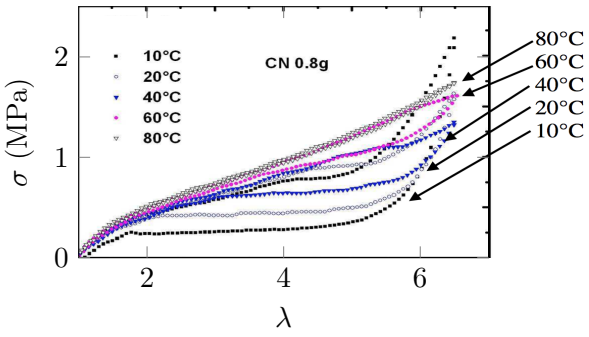


FIGURE I.7 – Influence de la température sur la courbe contrainte-déformation pour un cycle de traction uniaxiale. D'après [Marchal 06].

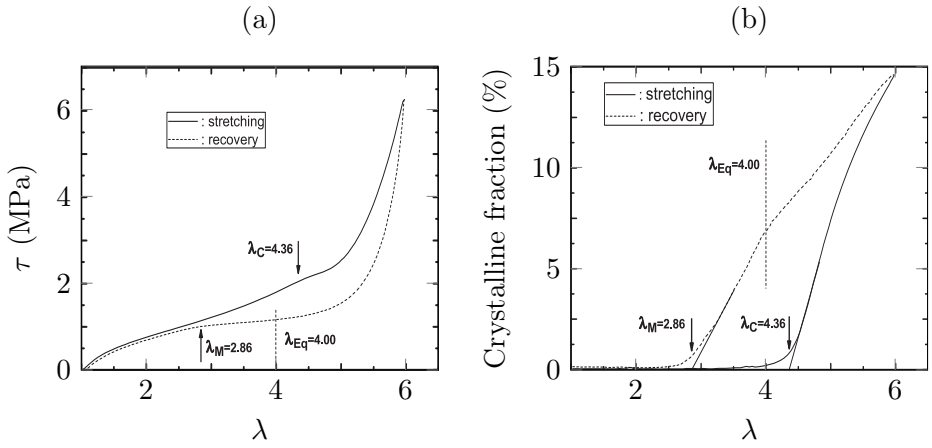


FIGURE I.8 – Courbes de contrainte-déformation (a) et d'évolution de degré de cristallinité (b) durant un chargement cyclique. Température : 21 °C ; vitesse de chargement : 0,0033 s^{-1} ; densité de réticulation de l'ordre de 10^{-4} mol. D'après [Albouy 12].

1.4. Cristallisation thermique

Pour clore cette section et avant d'aborder la cristallisation sous tension, nous rappelons très brièvement quelques aspects de la cristallisation thermique.

La température de fusion du caoutchouc naturel est de 35 °C environ, mais laissé à température ambiante, un échantillon ne cristallise pas systématiquement. Il existe en effet une courbe de cinétique de cristallisation pour le caoutchouc naturel non vulcanisé, proposée par Wood *et al.* [Wood 46] et reprise sur la figure I.9, indiquant le domaine de température dans lequel la cristallisation se produit

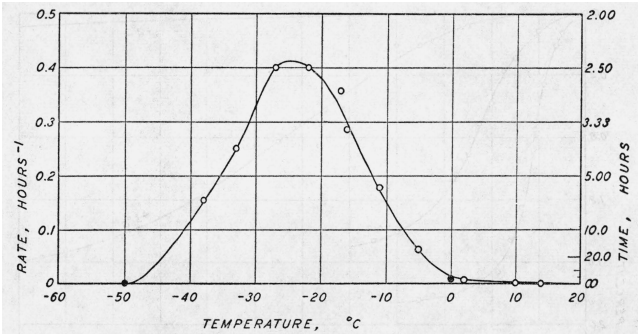


FIGURE I.9 – Vitesse de cristallisation en fonction de la température pour un caoutchouc non vulcanisé (d'après [Wood 46]).

naturellement et mettant en évidence la température particulière de −25 °C à laquelle la cristallisation se produit le plus rapidement. La faible vitesse de cristallisation vers les basses températures est expliquée par l'approche de la température de transition vitreuse, autour de −65 °C, qui diminue la mobilité des chaînes. Cette

dernière (plus faible dans les caoutchoucs vulcanisés) limite la cristallisation par rapport aux caoutchoucs non vulcanisés. Les structures cristallines obtenues par la cristallisation thermique sont généralement soit sphérolitiques pour un état non déformé, soit en shish-kebab pour des conditions particulières à l'état non déformé [Andrews 62, Andrews 64, Andrews 71, Luch 73]. Des éléments de théorie de germination et de fusion seront donnés dans le chapitre IV.

De nombreuses études s'intéressent également à la cristallisation thermique de matériaux déformés. La cristallisation succédant une déformation très rapide fait intervenir la relaxation des chaînes et s'y mêlent ainsi différents aspects cinétiques, étudiés par Tosaka notamment [Tosaka 06, Tosaka 07b, Tosaka 12]. Le sujet étant trop vaste pour se lancer dans une description exhaustive, nous mentionnons ici seulement un résultat de Trabelsi *et al.*, qui est que les tailles finales de cristallites ainsi formées suivent la déformation du réseau [Trabelsi 03].

2. Résultats expérimentaux de cristallisation sous tension

La cristallisation sous tension diffère de la cristallisation thermique par son origine puisqu'elle est induite par la déformation. Elle est responsable de l'hystérèse des courbes contrainte-déformation et des propriétés mécaniques intéressantes du caoutchouc naturel, dont notamment la tenue en fatigue et résistance à la rupture, les fonds de fissures présentant un phénomène de cristallisation très marqué [Rublon 13]. Nous exposons dans cette section un état de l'art succinct afin de mieux cerner ce phénomène, qui est l'objet de la modélisation sur laquelle porte cette thèse. Nous analysons pour cela l'influence des paramètres expérimentaux (extension, degré de réticulation, température et vitesse de chargement) sur les grandeurs suivantes : le degré de cristallisation, les tailles et orientation des cristallites formées, l'orientation des chaînes de la phase amorphe, les paramètres de maille cristalline, les extensions de début de cristallisation et de fin de fusion. Sauf précision, les matériaux présentés sont réticulés au soufre (et systématiquement non chargés). La présentation se veut synthétique afin de faire apparaître en filigrane les concepts sous-jacents qui gouvernent la cristallisation sous tension. Dans les légendes des figures, ν représente la densité de chaînes actives et T la température d'essai.

2.1. Méthodes de mesure

Une des difficultés rencontrée dans la compréhension du phénomène de cristallisation sous tension réside dans le fait que les conditions d'observation sont contraignantes, empêchant une constatation directe du phénomène : en effet, des mesures en temps réel pendant la déformation des échantillons sont souhaitables. Ainsi, les méthodes classiques d'observation par des mesures de DSC (*Differential Scanning Spectroscopy*) ou au microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) ne sont pas adaptées. La taille des cristallites étant de l'ordre d'une centaine d'angströms, le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) ne permet pas non plus une observation de la structure fine du matériau. Rublon *et*

al. ont toutefois obtenu des clichés intéressants de fond de fissure présentant des ligaments dont la nature reste indéterminée [Rublon 13].

Les choix se tournent donc vers une méthode moins directe mais de plus en plus performante d'analyse par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS pour *Wide Angle X-ray Scattering*). Un cliché de diffraction d'un caoutchouc amorphe se présente comme un halo circulaire dû à la diffraction des rayons par les chaînes du matériau. En présence de cristaux, chaque plan cristallin diffracte les rayons avec un angle qui lui est propre, faisant apparaître des anneaux plus marqués sur le cliché, l'intensité de ces anneaux par rapport à l'intensité globale définissant le taux de cristallinité. Une analyse précise de ces clichés de diffraction se fait donc par extraction de la distribution d'intensité de ces anneaux, donnant des profils de spectre d'intensité. Ceux-ci, par déconvolution de pics et par analyse de leurs formes, permettent de quantifier les grandeurs qui nous intéressent telles la taille des cristallites ou leur orientation. L'inconvénient de cette méthode reste néanmoins le temps nécessaire à la collecte d'un cliché, limité par le flux de photons disponible par les générateurs classiques de laboratoire. L'échantillon testé doit être immobile (et supposément sans transformation interne pour une analyse pertinente) pendant la mesure qui peut prendre quelques minutes. La puissance des flux de photons qu'offre un synchrotron autorise une réduction considérable des temps d'exposition, permettant l'obtention de clichés de diffraction de qualité en minimisant la perturbation sur l'essai mécanique ([Toki 02, Tosaka 04b, Tosaka 07a, Albouy 05, Chenal 07a, Beurrot 13, Rublon 13], études de Candau *et al.* et bien d'autres).

Il est également possible d'obtenir des informations en étudiant les changements de volume (car la densité de la phase cristalline est supérieure à celle amorphe) [Smith 41] ou bien en analysant les réponses calorimétriques durant la déformation [Samaca Martinez 13], mais ces méthodes fournissent, à l'heure actuelle, moins d'informations à l'échelle des cristallites que les mesures aux rayons X.

2.2. Influence de l'extension et de l'extension maximale

Taux de cristallinité

Comme vu précédemment sur la figure I.8, la cristallisation n'apparaît qu'à un certain seuil de déformation, puis augmente progressivement, et une hystérèse caractéristique est observée à la décharge. L'influence de l'extension maximale atteinte durant un cycle est indiquée dans les travaux d'Albouy *et al.* notamment [Albouy 05, Albouy 15], dont deux des résultats sont illustrés sur la figure I.10 : les courbes de gauche sont classiques, tandis que les échantillons 6 et 7 de la figure à droite présentent un phénomène appelé *inverse yielding* et étudié par Albouy *et al.* [Albouy 05].

Taille des cristallites

L'évolution des dimensions latérales avec la déformation fait l'objet de controverses. Tosaka *et al.* [Tosaka 04b] et Beurrot [Beurrot 12] obtiennent des tailles dé-

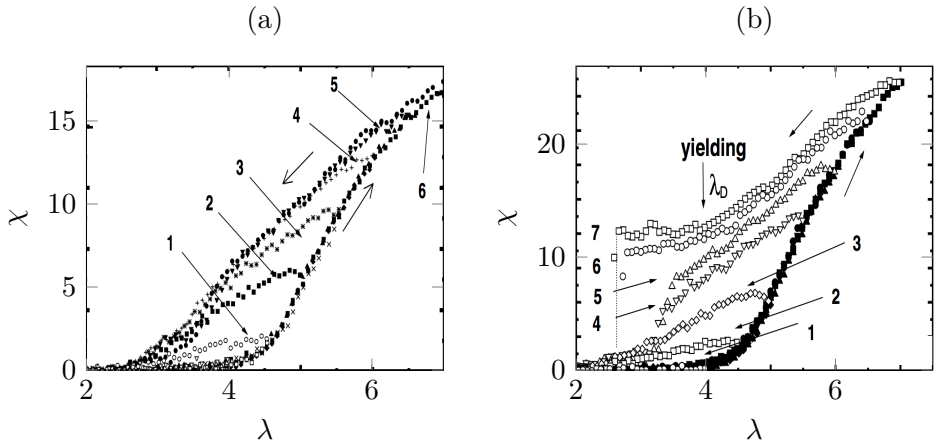


FIGURE I.10 – Évolution du taux de cristallinité en fonction des extensions maximales pendant un cycle de traction uniaxiale. Température ambiante ; $[\nu_{\text{sample II}} ; \nu_{\text{sample I}}] = [1{,}14 ; 0{,}80]\times10^{-4}$ mol/cm^3. D'après [Albouy 05].

croissant avec l'extension, tandis que Chenal *et al.* [Chenal 07a] ou Candau *et al.* [Candau 14a] trouvent le contraire. Les ordres de grandeurs tournent autour d'une centaine d'angströms, et les tailles mesurées lors de la décharge sont généralement plus élevées que celles lors de la charge à une même extension.

Orientation des cristallites

Les cristallites apparaissent avec une orientation élevée par rapport à l'axe de traction et essentiellement constante durant toute la phase de traction, et se désorientent de façon plus marquée durant la phase de décharge [Trabelsi 03, Tosaka 04b, Beurrot 12]. L'observation par Beurrot de la désorientation de tous les plans cristallins montrent que les évolutions sont similaires et que certains plans ne sont pas préférentiellement orientés (figures 3.9(a) à (f) de [Beurrot 12]).

Orientation des chaînes de la phase amorphe

Toki est le premier à mettre en exergue l'importance de la proportion de chaînes restant non orientées durant le cycle de traction (75 %) [Toki 04, Amnuaypornsri 12]. Une majeure partie des 25 % restants étant constituée de la phase cristalline, il en résulte que très peu de chaînes amorphes sont orientées, comme le montre la figure I.11(a) reproduite de [Toki 04]. Étudiée tout particulièrement par Albouy et ses coauteurs, l'extension de la phase amorphe, qui rend compte de l'orientation des chaînes dans cette phase, présente des plateaux lorsque la cristallisation a lieu et pendant une deuxième partie de la décharge. Cette observation, pour différentes extensions maximales du cycle, est indiquée sur la figure I.11(b) (reproduite de [Albouy 15]), où l'allure de l'évolution de la grandeur $< P_2^{RX} >$ est assez similaire à celle de l'extension

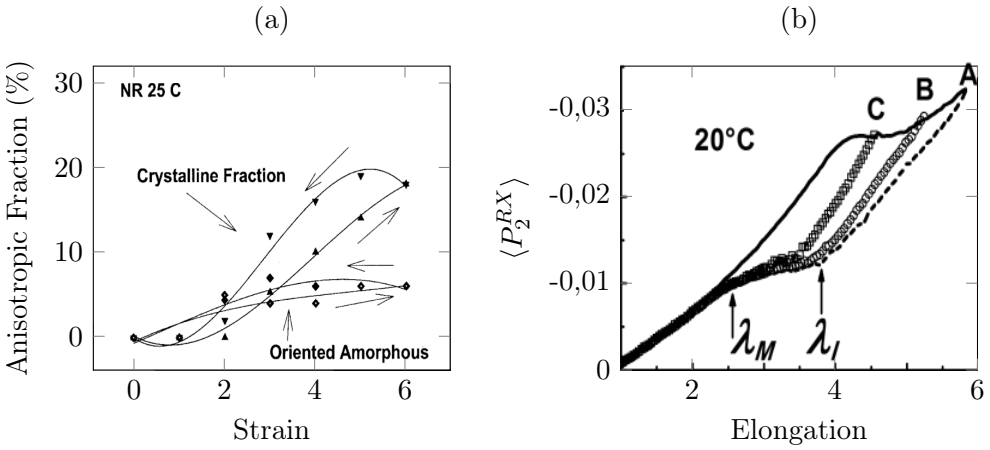


FIGURE I.11 – (a) Évolution des fractions cristalline et amorphe orientée lors d'un cycle de traction uniaxiale. $\nu = 0{,}46 \times 10^{-4}$ mol/cm^3. D'après [Toki 04]. (b) Évolution de $< P_2^{RX} >$ durant des cycles de traction uniaxiale avec différentes extensions maximales. D'après [Albouy 15].

de la phase amorphe λ_{am} (mais non identique car $< P_2^{RX} >= \alpha(\lambda_{\text{am}}^2 - 1/\lambda_{\text{am}})$ où α est une constante ; les références [Albouy 12, Albouy 14] donnent plus de détails sur les calculs).

Paramètres de maille cristalline

Les mesures des paramètres des mailles cristallines durant un cycle de traction montrent que celle de l'axe c augmente durant la déformation et les deux autres (latérales) diminuent [Beurrot 12, Poompradub 05]. Les cristallites étant essentiellement orientées dans la direction de traction (*i.e.* axe c dans l'axe de traction), la cristallite se déforme donc légèrement suivant la déformation du matériau, mais son volume général diminue avec l'extension. Les mesures de Beurrot permettent de distinguer les évolutions différentes pour la charge et la décharge du cycle [Beurrot 12].

2.3. Influence du degré de réticulation

Taux de cristallinité

Les résultats des travaux de Trabelsi [Trabelsi 03], Tosaka *et al.* [Tosaka 04b, Tosaka 04a, Tosaka 10], Amnuaypornsri *et al.* [Amnuaypornsri 12] s'accordent pour affirmer que le taux de cristallinité est moindre pour des densités de chaînes plus élevées, comme le montre la figure I.12(a) reproduite de la référence [Candau 16]. Cependant, ceci n'est valable que pour des densités de chaînes supérieures à un ordre de 10^{-4} mol/cm^3, et Chenal *et al.* [Chenal 07a] indiquent la possibilité d'existence de zone de degré de réticulation optimale pour la cristallisation, comme dessiné sur la figure I.12(b) reproduite de la référence [Chenal 07a]. Ce résultat est confirmé

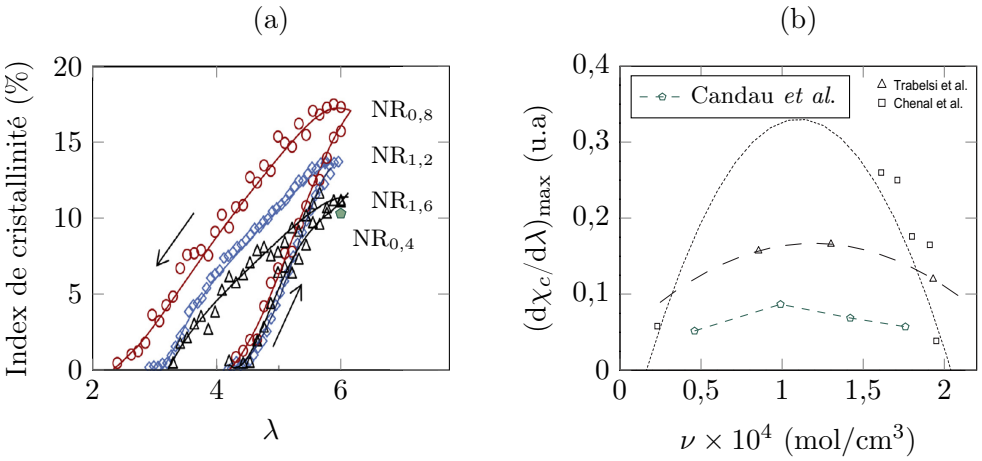


FIGURE I.12 – (a) Taux de cristallinité au cours d'un essai cyclique de traction pour des degrés de réticulation différents. Température ambiante ; $[\nu_{\bigcirc}\,;\,\nu_{\mathrm{O}}\,;\,\nu_{\Diamond}\,;\,\nu_{\triangle}] = [0{,}46\,;\,0{,}99\,;\,1{,}42\,;\,1{,}76]\times10^{-4}$ mol/cm^3. D'après [Candau 16], où est ajoutée une valeur de l'annexe du chapitre 9 de [Candau 14a]. (b) Variation de $(\mathrm{d}X_c/\mathrm{d}\lambda)_{\max}$ en fonction de la densité de chaînes ν. Température ambiante. D'après [Chenal 07a] et valeurs déduites de la figure (a).

par Candau [Candau 14a], qui obtient, pour un matériau sous-réticulé, une moindre capacité à cristalliser malgré des tailles de cristallites plus grandes (un point ajouté sur la figure I.12(a) indique la valeur maximale atteinte que nous avons ajoutée d'après la valeur donnée en annexe du chapitre 9 de la référence [Candau 14a]), ainsi que par Tosaka *et al.* [Tosaka 10], ou encore Amnuaypornsri *et al.* pour des matériaux non vulcanisés [Amnuaypornsri 12]. Une discussion plus complète est proposée par Huneau [Huneau 11].

Extension-seuil de cristallisation

À une certaine vitesse (lente) de déformation et pour des réseaux réticulés au soufre, l'extension à laquelle débute la cristallisation est toujours sensiblement la même pour les différents degrés de réticulation testés. Ce n'est plus le cas pour des caoutchoucs non vulcanisés [Amnuaypornsri 12], pour la réticulation du matériau au peroxyde [Ikeda 08], ou encore pour des vitesses de déformations différentes ; en particulier, il semblerait que l'indépendance de l'extension-seuil vis-à-vis du degré de réticulation ne soit valable que pour un domaine particulier de vitesse de chargement (cf. section 2.5).

Taille des cristallites

Malgré les désaccords sur l'influence de l'extension sur les cristallites formées, les travaux [Trabelsi 03, Tosaka 04b, Chenal 07a, Candau 16] s'entendent généralement sur le fait que les dimensions (suivant chacun des axes) des cristallites diminuent

avec la densité de chaînes, comme le montre la figure I.13 reproduite de la référence

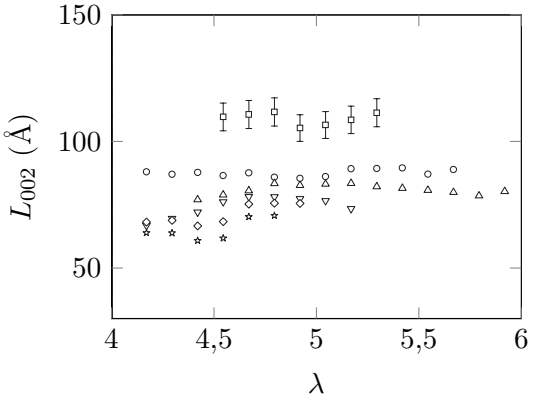


FIGURE I.13 – Taille des cristallites au cours d'un essai de traction (durant la charge) pour différentes densités de chaînes. Température ambiante ; $[\nu_\square\ ;\ \nu_\bigcirc\ ;\ \nu_\triangle\ ;\ \nu_\triangledown\ ;\ \nu_\diamond\ ;\ \nu_\star] = [0{,}23\,;\ 1{,}61\,;\ 1{,}71\ ;\ 1{,}80\ ;\ 1{,}91\ ;\ 1{,}95] \times 10^{-4}$ mol/cm^3. D'après [Chenal 07a].

[Chenal 07a] pour la dimension L_{002}, suggérant que la taille des cristallites est liée à l'espace disponible entre les enchevêtrements du réseau.

Orientation des cristallites

D'après les travaux de Tosaka *et al.* [Tosaka 04b], et Chenal *et al.* [Chenal 07a], le degré de réticulation semble avoir assez peu d'effets sur l'évolution de l'orientation des cristallites. La figure I.14 est reproduite de la référence [Tosaka 04b] (à gauche la charge, à droite la décharge) ; les résultats de Chenal *et al.* indiquent des disparités moins importantes entre les matériaux durant la traction, surtout aux extensions supérieures à 5. La tendance à conserver une orientation constante au-delà reste cependant la même.

Paramètres de maille cristalline

Tosaka *et al.* montrent que les paramètres de maille cristalline n'ont pas de dépendance marquée au degré de réticulation pour les conditions étudiées [Tosaka 04b].

Remarque : influence du réticulant (peroxyde ou soufre)

Les agents vulcanisants pour le caoutchouc naturel sont généralement le peroxyde ou le soufre, ce dernier conduisant à des réseaux plus homogènes [Suzuki 10, Valentín 10, Che 12]. Ikeda *et al.* proposent d'abord le contraire dans leurs travaux de 2008 comparant l'influence du réticulant choisi sur les propriétés de cristallisation sous tension et expliquant les différences par la différence d'homogénéité du réseau [Ikeda 08]. Cependant, deux ans plus tard, l'équipe montre au SANS que le peroxyde forme, en plus d'aggrégats de protéines, de fortes zones concentrées de chaînes, et

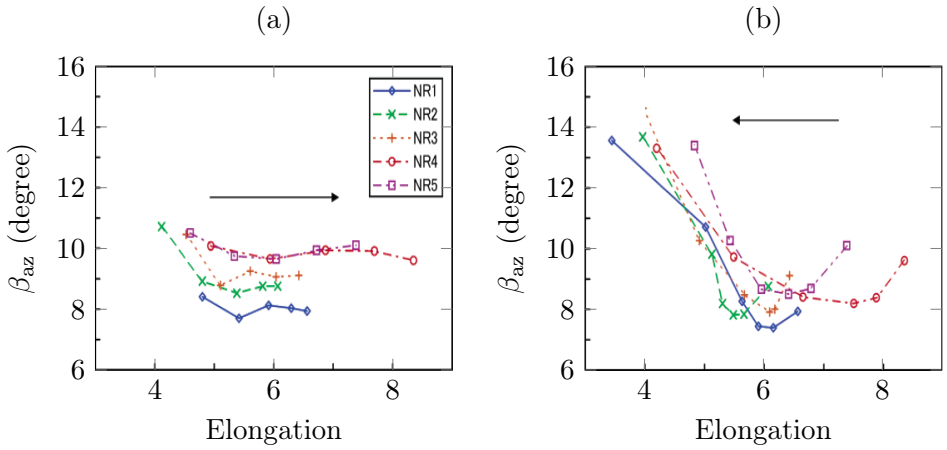


FIGURE I.14 – Évolution de l'orientation des cristallites par rapport à l'axe de traction pendant la charge (a) et la décharge (b) d'un essai cyclique de traction pour différentes densités de réticulation. Température ambiante ; $[\nu_{NR1}\ ;\ \nu_{NR2}\ ;\ \nu_{NR3}\ ;\ \nu_{NR4}\ ;\ \nu_{NR5}] = [2{,}12\ ;\ 1{,}78\ ;\ 1{,}46\ ;\ 1{,}31\ ;\ 1{,}01] \times 10^{-4}$ mol/cm^3. D'après [Tosaka 04b].

que l'inhomogénéité décroît lorsque le degré de réticulation augmente [Suzuki 10]. Le caractère plus inhomogène que les matériaux réticulés au soufre est confirmée par des mesures directes par NMR des distributions de longueur de chaînes par Valentin *et al.* (2010), et Che *et al.* (2012) qui indiquent clairement des distributions beaucoup plus larges pour les matériaux réticulés au peroxyde qu'au soufre [Valentín 10, Che 12]. Les causes de ces phénomènes sont encore en cours d'investigation, mais il n'en reste pas moins que le réticulant influe fortement sur les propriétés de cristallisation sous tension du matériau final, comme étudiées initialement par Ikeda *et al.* [Ikeda 08]. Ceux-ci s'intéressent également plus récemment aux différentes méthodes de réticulation au soufre et aux inhomogénéités créées dans le réseau par les réactants (sur des polyisoprènes synthétiques servant de modèles de caoutchouc naturel « purifiés » de composant non contrôlé) [Ikeda 09, Ikeda 14].

2.4. Influence de la température

Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité diminue avec la température pour des températures positives, comme le montre la figure I.15(a) reproduite de la référence [Rault 06b]. Albouy *et al.* obtiennent le même type de résultats, certains échantillons présentant également le phénomène d'*inverse yielding* [Albouy 05]. Che *et al.* proposent quant à eux des degrés de cristallisation à $\lambda = 6$ pour des températures variant de -50 à 50 °C. Les valeurs proposées dans la référence [Che 13] sont reportées sur le graphe présenté à la figure I.15(b) : y est observé, comme pour la cinétique de cristallisation thermique, un pic autour de -25 °C. Bien que la comparaison ne soit pas très pertinente puisque les matériaux de Che *et al.* sont du caoutchouc non vulcanisé (carrés

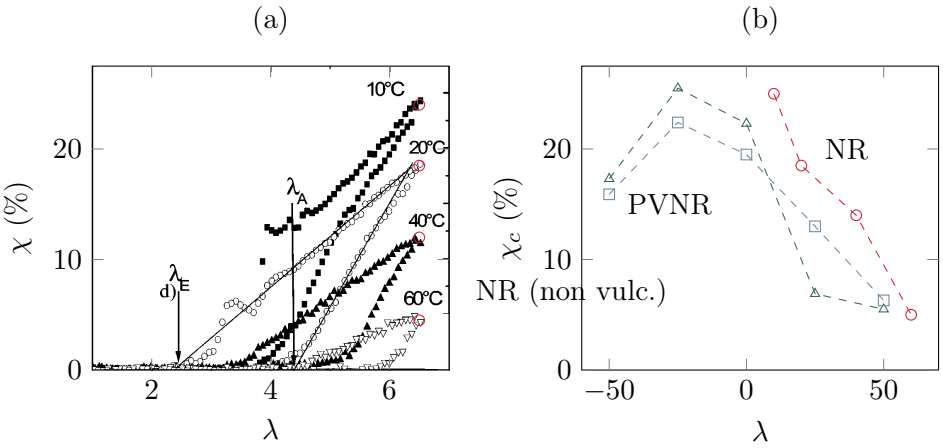


FIGURE I.15 – (a) Degré de cristallisation lors d'un cycle de traction uniaxiale pour différentes températures. ν = 0,57 à 0,60 $\times 10^{-4}$ mol/cm^3. D'après [Rault 06b]. (b) Degré de cristallisation à différentes températures, à $\lambda = 6$ pour un caoutchouc non vulcanisé (triangles verts) et à $\lambda \in \{4\,;\,5\}$ pour du caoutchouc réticulé à 1 pcc de dicumyl peroxyde (carrés bleus). D'après le tableau 1 de [Che 13]. Sont ajoutées les valeurs à $\lambda = 6{,}5$ de la figure (a) (cercles rouges).

rouges) et du caoutchouc vulcanisé au peroxyde (losanges bleus), les résultats sont en assez bon accord avec ceux de Rault *et al.* [Rault 06b] et Albouy *et al.* [Albouy 05].

Taille et orientation des cristallites

Pour du caoutchouc non vulcanisé et du caoutchouc vulcanisé au peroxyde, Che *et al.* observent, pour des températures comprises entre −60 et 50 °C, une augmentation progressive des tailles des cristallites et de leur volume avec la température, bien que le taux de cristallisation global diminue [Che 13]. L'orientation augmente également, subitement entre −50 et −20 °C, puis décroît lentement au-delà pour atteindre des valeurs proches de 1, soit une orientation quasi-parfaite à 50 °C.

Orientation des chaînes de la phase amorphe

Albouy *et al.* proposent des résultats d'extension λ_{am} de la phase amorphe (calculés à partir de $< P_2^{RX} >$) tracés en fonction de l'extension globale pour différentes températures allant de 20 à 65 °C [Albouy 14]. Les courbes pour la charge et la décharge sont présentées sur la figure I.16 : les plateaux s'estompent à la fusion aux températures les plus élevées.

Extensions-seuils de cristallisation et de fusion

Les mesures précédentes de λ_{am} permettent d'identifier les extensions auxquelles ont lieu les débuts et fin de cristallisation et de fusion respectivement (points où

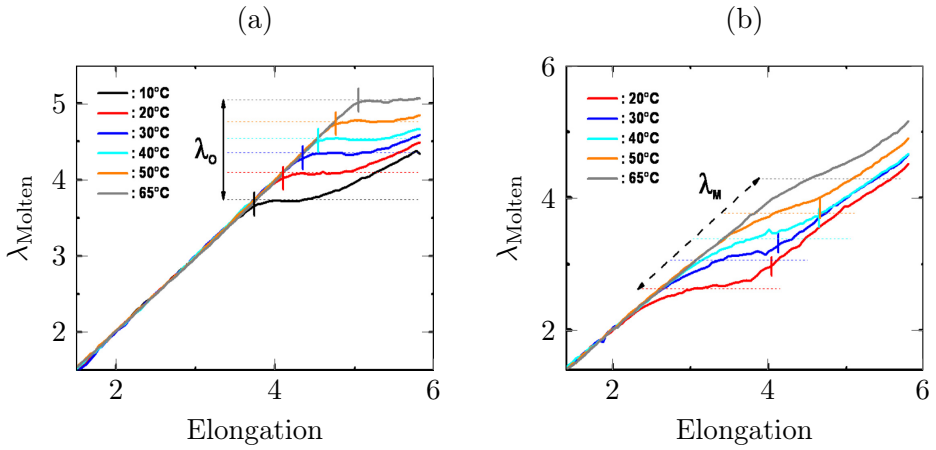


FIGURE I.16 – Évolution de l'extension de la phase amorphe par rapport à l'extension globale pendant la charge (a) et la décharge (b) d'un essai cyclique de traction. D'après [Albouy 14].

les courbes quittent ou rejoignent l'extension globale ; les valeurs sont données dans la référence). Ces tendances sont en accord avec celles proposées par Rault *et al.* (figure I.17, adaptée de celle de la référence [Rault 06b]) : les extensions-seuils de cristallisation et de fusion, comme cela est déjà visible pour les courbes de degré de cristallisation de la figure I.15, augmentent de façon assez similaire en fonction de

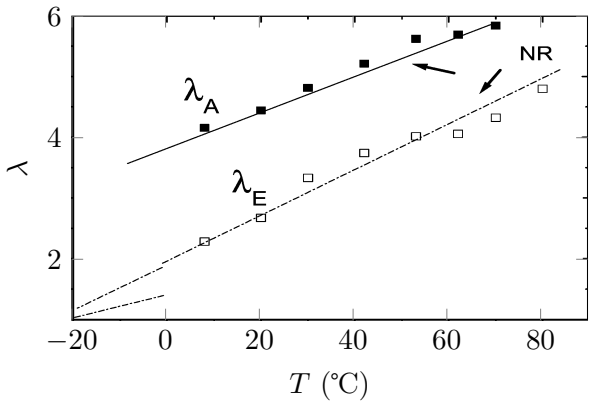


FIGURE I.17 – Extensions-seuils (associées aux courbes de la figure I.15) de cristallisation et de fusion (λ_A et λ_E respectivement) pour différentes températures d'essai. $\nu = 0{,}57$–$0{,}60 \times 10^{-4}$ mol/cm^3. Adaptée d'après [Rault 06b].

la température. Les travaux de Miyamoto *et al.* [Miyamoto 03] présentent les choses différemment en mettant l'accent sur les températures de cristallisation et de fusion, mais l'expérience est identique à celle de Rault *et al.* (pour plusieurs vitesses de déformation). La figure I.18(a), reproduite de la référence [Miyamoto 03], représente

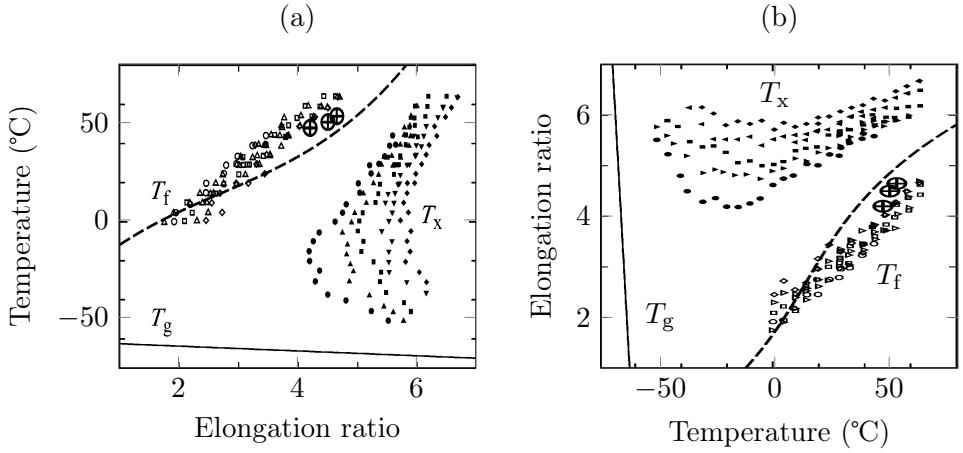


FIGURE I.18 – (a) Relation entre températures et extensions de cristallisation et de fusion pour différentes vitesses de sollicitation (d'après [Miyamoto 03]). Légende : ◯, △, □, ▽ puis ◇ (pleins pour la cristallisation, vides pour la fusion) pour des vitesses variant resp. de 0,0007 à 7 s^{-1}. (b) Inversion des axes.

donc les mêmes grandeurs que la figure I.17 issue de Rault *et al.* mais avec les axes des abscisses et des ordonnées inversées : nous avons grossièrement effectué cette inversion sur la figure I.18(b). Les résultats de Rault *et al.* y sont retrouvés pour les températures supérieures à 10 °C. En-deçà de 0 °C, les cristallites formées ne fondent plus, et c'est entre −10 et −30 °C selon les vitesses de déformation que l'extension-seuil de cristallisation se remet à augmenter (cette tendance n'est pas sans rappeler la courbe de cinétique de cristallisation thermique de la figure I.9). Non présentés en détails ici, les résultats de Candau *et al.* mettent également en relation les températures et extensions de cristallisation et de fusion pour introduire la notion de *superstraining* à l'image du *supercooling* (surfusion) [Candau 15a].

2.5. Influence de la vitesse de chargement

L'observation de l'effet de la vitesse de chargement sur la cristallisation est rendue difficile par le temps nécessaire à l'acquisition des données aux rayons X. Pour pallier ces incommodités, deux types d'études sont proposées : soit une extension très rapide de l'échantillon avec observation des évolutions ultérieures, soit une acquisition progressive de données par un dispositif stroboscopique permettant d'observer une extension particulière au cours de cycles dynamiques. La première méthode est initiée et exploitée par Tosaka *et al.* [Tosaka 06, Tosaka 07b, Tosaka 12], tandis que la deuxième est proposée par Albouy *et al.* [Albouy 12] et Vieyres [Vieyres 13a]. Candau conçoit plus récemment une machine de traction avec un dispositif stroboscopique permettant d'effectuer des essais de traction dynamiques sur plusieurs décades de vitesses de sollicitations et utilisable au synchrotron [Candau 14a].

Nous ne mentionnerons ici de ces études qu'un résultat qui reprend une des carac-

téristiques mentionnées précédemment. Il s'agit de la remise en cause de l'invariance de l'extension-seuil de cristallisation (section 2.3) par rapport aux différents degrés de réticulation. Celle-ci est tracée à la figure I.19 pour quatre densités de réticulation

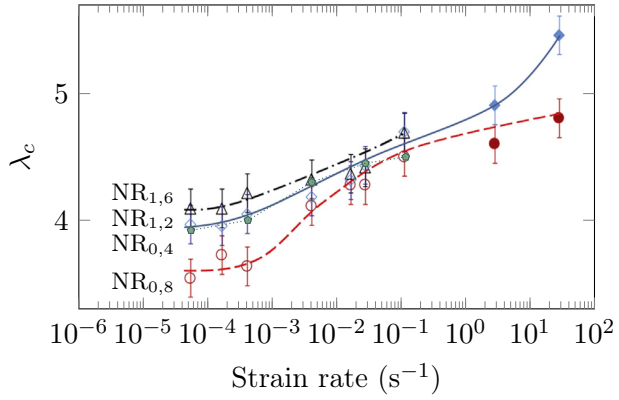


FIGURE I.19 – Influence de la vitesse de sollicitation et des densités de réticulation sur l'extension-seuil de cristallisation. Température ambiante ; $[\nu_{\bigcirc} ; \nu_{O} ; \nu_{\diamond} ; \nu_{\triangle}] = [0{,}46 ; 0{,}99 ; 1{,}42 ; 1{,}76] \times 10^{-4}$ mol/cm^3. D'après [Candau 16], où ont été ajoutées les données de la figure C2 de [Candau 14a].

et pour des vitesses de sollicitation différentes. Les données sont reprises de la référence [Candau 16] (figure originale) et de la figure C2 du chapitre 9 de la référence [Candau 14a] (valeurs converties du « stretching time » au « stretching rate »). Nous en retenons les points suivants.

- Le début de cristallisation ne se fait pas à la même extension selon les différentes vitesses de sollicitation, ni selon les degrés de réticulation excepté pour un domaine restreint (autour de 10^{-2} et 10^{-1} s^{-1}), correspondant à celui assez couramment utilisée pour les expériences d'observation de la cristallisation sous tension.
- L'influence du degré de réticulation pour les vitesses les plus lentes est similaire à celle observée pour le taux de cristallinité, c'est-à-dire qu'elle présente un degré optimal (proche de celui pour le taux de cristallinité) où la cristallisation commence à une plus faible extension ($\nu_{\text{ronds}} = 0{,}99 \times 10^{-4}$ mol/cm^3 parmi les quatre ici).

Les résultats de Miyamoto *et al.* [Miyamoto 03] permettent finalement également d'observer, pour une unique densité de réticulation, l'influence de la vitesse de déformation pour différentes températures.

Chapitre II

État de l'art des modèles de cristallisation sous tension

L'objectif général de cette thèse est de proposer une modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel, dont quelques caractéristiques ont été présentées dans le chapitre précédent. La connaissance insuffisante des mécanismes à l'origine de ce phénomène en rend l'approche difficile, et les travaux à ce sujet, présentés dans le présent chapitre, sont donc en nombre relativement limité. Une première section présente les modèles descriptifs proposés dans la littérature. Quelques approches 1D et 3D de modélisation de chaîne et de réseau en l'absence de cristallisation sont ensuite décrites (celles-ci sont assez nombreuses), en guise de préliminaire à la troisième section décrivant les différents types de modélisation de cristallisation sous tension s'appliquant exclusivement au caoutchouc naturel. Il ne sera ici pas fait mention des modèles de cristallisation induite sous écoulement (concernant pourtant les mêmes « polymères à chaînes orientées » mais introduisant des éléments de viscosité que nous choisissons d'ignorer).

1. Modèles descriptifs proposés dans la littérature

Les résultats expérimentaux ont conduit naturellement les auteurs à proposer des modèles descriptifs du phénomène de cristallisation sous tension. La déformation conduisant à une orientation des chaînes dont l'alignement facilite l'apparition de cristaux, celle-ci est parfois mise en parallèle avec la cristallisation induite par écoulement (toutes les deux regroupées sous la notion de *cristallisation de polymères à chaînes orientées*), mais les modèles descriptifs de cristallisation sous tension lui sont propres. Nous en présentons ici les principales idées et leurs origines.

Déjà dans les années 40, Flory propose de représenter la cristallisation d'une chaîne comme une « solidification rectiligne » d'une de ses portions dans la direction de traction s'il y en a une. Cela implique notamment que les portions amorphes restantes subissent une relaxation [Flory 47]. Prenant en considération la grande proportion de chaînes amorphes restant non orientées durant la déformation, Toki *et al.* [Toki 03a] proposent une structure de réseau cristallisé telle que schématisée sur la figure II.1, reproduite d'après la référence [Toki 03a]. Elle présente des zones fibrillaires cristallisées reliées entre elles par des chaînes amorphes orientées, le tout baignant dans un réseau de chaînes non orientées. Tosaka *et al.* [Tosaka 04b] suggèrent ensuite, avec une représentation de l'organisation de la matière assez similaire,

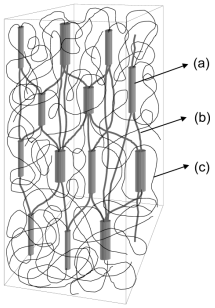


FIGURE II.1 – Structure de réseau semi-cristallisé selon Toki *et al.* contenant des zones fibrillaires cristallisées (a), des chaînes amorphes orientées (b) et des chaînes non orientées (c). D'après [Toki 03a].

une idée de mécanisme d'initiation de la cristallisation basée sur l'inhomogénéité du réseau, à savoir que les chaînes les plus courtes, ayant une extension locale plus élevée (c'est-à-dire que les chaînes sont davantage étirées que les autres), sont les premières à cristalliser (figure II.2 d'après la référence [Tosaka 04b]). Un autre modèle proposé

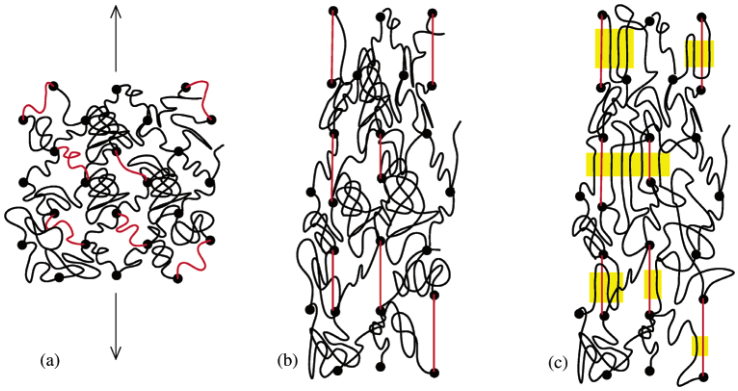


FIGURE II.2 – Mécanisme d'initiation de cristallisation sous tension selon Tosaka *et al.* (a) État non déformé, avec en points noirs les points de réticulation, en rouge les chaînes les plus courtes, et en noir les autres chaînes. (b) État déformé où les chaînes courtes approchent leurs extensions maximales. (c) État déformé cristallisé où les cristallites sont représentées en jaune. D'après [Tosaka 04b].

par Tosaka [Tosaka 09] suppose qu'un réseau élastique est mécaniquement en parallèle avec un réseau de chaînes se comportant comme un fluide, comme représenté sur la figure II.3(a). La cristallisation y aurait lieu dans le réseau élastique, tandis que les chaînes du réseau « fluide », ne participant pas à l'élasticité du matériau, viendraient ensuite seulement s'y greffer. Fukahori propose également à partir de considérations expérimentales une représentation à deux phases, l'une (75 %) étant le réseau réticulé, et le reste étant non réticulé [Fukahori 10]. La cristallisation aurait alors lieu dans cette deuxième phase (qui correspondrait à celle « plus fluide »). Les

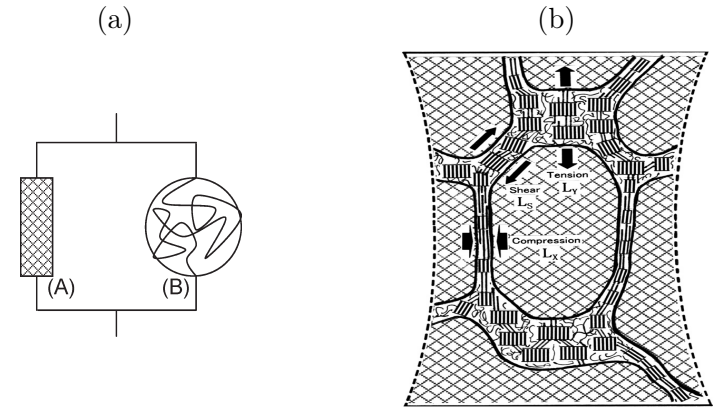


FIGURE II.3 – (a) Modèle à deux phases proposé par Tosaka : le réseau élastique (A) est en parallèle avec un réseau « fluide » (B). D'après [Tosaka 09]. (b) Représentation à l'état déformé semi-cristallisé de la structure de réseau à deux phases proposé par Fukahori. D'après [Fukahori 10].

proportions des deux phases ainsi que le réseau cristallisant sont l'inverse de ceux suggérés dans le modèle précédent de Tosaka [Tosaka 04b]. Comme indiqué sur la figure II.3(b), la cristallisation, due à la déformation imposée aux chaînes non réticulées, forme alors un réseau cristallisé qui serait la cause du fort raidissement du matériau.

Les représentations d'Albouy *et al.* concernent davantage l'évolution de la cristallisation et de la fusion lors de la déformation et de sa relation avec l'extension des chaînes amorphes restantes. Comme le montrent les figures II.4(a), (b) et (c), reproduites d'après la référence [Albouy 05] (elles-mêmes inspirées des schémas de

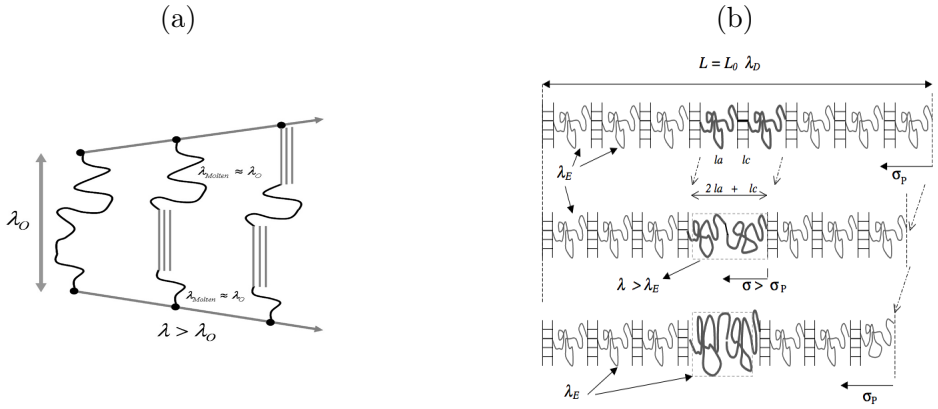


FIGURE II.4 – (a) Évolution d'une chaîne durant sa déformation et cristallisation progressive. D'après [Albouy 05]. (b) Évolution d'une chaîne durant la décharge et fusion progressive. D'après [Albouy 14].

[Marchal 06]) et de [Albouy 14], la cristallisation se base sur l'idée de relaxation de chaîne de Flory. Une fois une cristallite formée sur une chaîne (figure II.4(a)), celle-ci relaxe ; la déformation continue, et d'autres cristallites se forment sur la chaîne de façon à garder l'extension des chaînes amorphes constante. La figure II.4(b) explique la fusion, qui commence dès que la décharge mécanique débute. À l'inverse de la relaxation, la partie amorphe ainsi créée est alors plus étirée que celle à laquelle doit se produire la fusion : ainsi la transformation de phase se fait progressivement le long de la chaîne. Tous ces aspects d'équilibre d'extension et de phase sont très récemment mis en exergue dans la revue d'Albouy et Sotta [Albouy 15] au travers de la figure II.5. Y est représenté le phénomène de cristallisation comme équilibre des phases

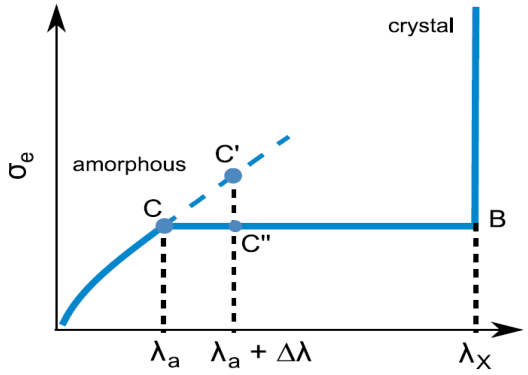


FIGURE II.5 – Diagramme de Clapeyron avec en bleu une isotherme à la température T, $\sigma_e(T)$ la contrainte correspondant à la coexistence des phases amorphes et cristallines à cette température. Le point C" est obtenu par règle des segments inverses entre les points B et C lorsque l'extension macroscopique atteint C'. D'après [Albouy 15].

dans un diagramme de Clapeyron. Le chemin parcouru sur la courbe contrainte-déformation est alors une isotherme avec coexistence des deux phases (amorphe et cristalline), qui respectent la règle des segments inverses : $\chi\lambda_\chi + (1-\chi)\lambda_{am} = \lambda$ avec λ l'extension globale, λ_{am} l'extension de la portion amorphe des chaînes, et λ_χ celle de la phase cristalline (extension maximale des chaînes). Cette règle est en accord avec les résultats expérimentaux.

Pour finir, toutes ces représentations suggèrent une morphologie de cristallites à chaînes étirées, à l'inverse de la cristallisation thermique où les chaînes présentent des repliements. Les avis divergent cependant à ce sujet, sans qu'aucun argument ne semble permettre de résoudre ce problème, si tant est qu'il puisse être catégoriquement tranché dans l'état des connaissances actuel. Nous proposerons des éléments de discussion sur ce point dans le chapitre IV.

2. Modélisation de chaînes et réseaux sans cristallisation

La plupart des modèles de cristallisation sous tension étant construits à partir de bases déjà existantes de modèles de réseau sans cristallisation, nous en présentons rapidement certains dans cette section en se limitant aux plus classiques pour la prédiction de la réponse élastique du matériau.

2.1. Représentation des chaînes par la mécanique statistique

La base de la mécanique statistique consiste à modéliser une macromolécule (ou portion de macromolécule, entre deux points de réticulation par exemple) comme succession de petits éléments (segments, perles ou bulles) qui se meuvent de façon plus ou moins libre les uns par rapport aux autres.

L'idée, initialement introduite par Kuhn [Kuhn 34] et simultanément par Guth et Mark [Guth 34], est de considérer que les monomères d'un polymère ne peuvent prendre que certaines configurations dans l'espace et qu'il existe un nombre de monomères successifs à partir duquel il peut être fait abstraction de ces effets. L'exemple de base est le modèle de *chaîne idéale*, dans lequel toute interaction entre les segments est ignorée : ceux-ci sont reliés par des liaisons rotule libres. La distribution des distances entre les extrémités des chaînes y est souvent considérée comme étant gaussienne, supposant que toutes les conformations statistiques sont équiprobables. Cela sous-entend que les propriétés d'une chaîne sont les mêmes quelle que soit sa distance entre extrémités et les résultats de ces modèles montrent en effet qu'ils ne sont en accord avec les expériences que pour de petites déformations de l'ordre de 150 %. La théorie non-gaussienne permet de pallier cette limitation : l'extension maximale des chaînes y est prise en compte (la probabilité qu'une chaîne de N segments de longueur b ait une distance entre extrémités R de plus de Nb est nulle, et plus R s'approche de cette longueur maximale, plus les probabilités sont faibles). Proposée initialement par Kuhn et Grün en 1942 [Kuhn 42] sur la base de thermodynamique statistique, cette théorie mettant en jeu la fonction dite de Langevin est toujours utilisée lorsque la limite d'extensibilité est à prendre en compte. La différence avec le modèle gaussien devient importante notamment par les conséquences, illustrées par la figure II.6, qu'elle implique entre autres sur la relation force-extension [1] déduite de ces distributions.

2.2. Modèles de réseau

Une fois établi le modèle unidirectionnel d'une chaîne représentative, un moyen de lier ce comportement à la réponse mécanique tridimensionnelle (3D) est nécessaire : nous présentons un bref historique de ces traitements de mécanique statistique.

La première et plus simple idée consiste à considérer une chaîne représentative dans chacune des trois directions principales de la déformation et d'en calculer l'entropie globale. Treloar propose cette approche en 1943 pour des chaînes gaussiennes,

1. Présentée à la section III.1.1.

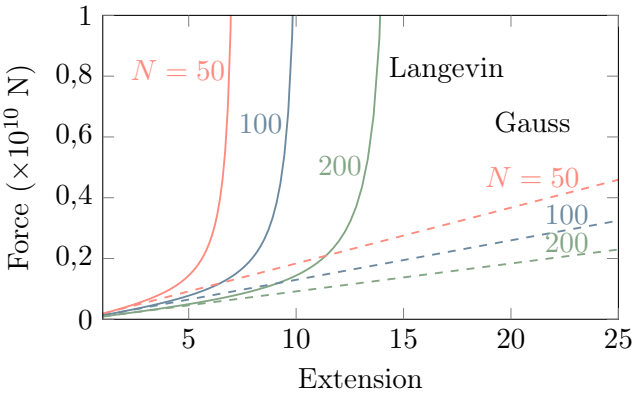


FIGURE II.6 – Force en fonction de l'extension, calculée pour des distributions gaussiennes et de Langevin pour des chaînes de 50, 100 et 200 segments.

menant à des résultats identiques à ceux du modèle néo-hookéen avant la lettre. Appelé modèle « trois chaînes » pour des chaînes non gaussiennes, celui-ci est introduit par James et Guth en 1943 [James 43], et repris également par Wang et Guth en 1952 [Wang 52]. À quelques mois d'intervalle de James et Guth (la publication a même lieu le mois suivant), Flory présente une géométrie de maille de réseau différente [Flory 43]. Celle-ci a la forme d'un tétrahèdre, dont les sommets sont les extrémités de quatre chaînes se rejoignant au centre : il s'agit du modèle « quatre chaînes ». Le traitement utilise les statistiques gaussiennes, et Treloar, en 1946, propose le modèle non-gaussien correspondant. Cette représentation présente une caractéristique importante de non-affinité du réseau qui n'existait pas dans le modèle « trois chaînes ». En effet, le point de jonction central est recalculé à chaque état de déformation pour que le système soit à l'équilibre, et l'organisation des chaînes implique une évolution de leur orientation. Cependant, il s'avère que les résultats obtenus avec une déformation biaxiale ne sont pas très représentatifs de ceux obtenus expérimentalement, et le traitement ne permet pas d'avoir une expression générale d'extension globale du réseau, ni celle de l'énergie de déformation. Ce n'est qu'en 1979 que Treloar et Riding réussissent à mettre en place le modèle dont Treloar émettait l'idée depuis 1954 [Treloar 54, Treloar 75] : le modèle *full-network*, consistant à intégrer le comportement d'une chaîne dans toutes les directions [Treloar 79]. Wu et van der Giessen adaptent et généralisent en 1993 ce modèle gaussien en modèle non-gaussien [Wu 93]. Le modèle émet cependant l'hypothèse de déformation affine. La même année, Arruda et Boyce proposent une géométrie de huit chaînes dessinant les diagonales d'un cube et se joignant en son centre [Arruda 93]. Ce modèle non-gaussien, outre une extrême simplicité de l'expression de la densité d'énergie et de l'extension globale de la maille du réseau, préserve aussi la liberté d'orientation des chaînes observée dans le modèle « quatre chaînes », lui conférant une forme de non-affinité pourtant non présente dans sa définition à proprement parler puisque le point de jonction central des chaînes se situe toujours au centre du cube déformé (parallélépipède). Ces

caractéristiques en font un modèle performant qui surpasse le modèle *full-network* affine en terme d'accord avec les résultats expérimentaux. Le rapport de Boyce et

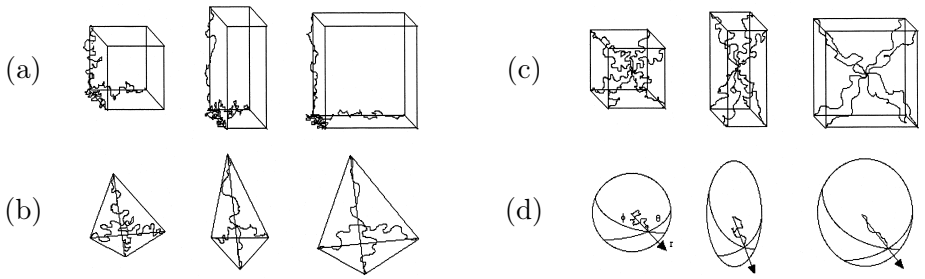


FIGURE II.7 – Modèles « trois chaînes » (a), « quatre chaînes » (b), « huit chaînes » (c) et *full-network* (d), chacun pour un état non déformé et sous déformation uniaxiale. D'après [Boyce 00].

Arruda de 2000 [Boyce 00] sur le sujet, dont la figure II.7 est reprise et qui développe davantage en détails les modèles présentés (ainsi que d'autres modèles phénoménologiques importants non cités ici), est antérieur au modèle de Miehe *et al.* de 2004 [Miehe 04] dont la mise en place est rendue possible notamment par les méthodes numériques devenues plus puissantes. Il consiste en un modèle *full-network* tenant compte de la non-affinité : les chaînes parcourent également toutes les directions et sont intégrées de façon discrète sur une sphère appelée *microsphère*. Un modèle assez similaire est proposé simultanément par Carol *et al.* pour un *microplan* [Carol 04]. Les méthodes et points d'intégration de la microsphère font maintenant l'objet de travaux de recherche, qui sont notamment discutés dans l'article récent de Verron [Verron 15].

Par ailleurs, la volonté de représentation des restrictions spatiales se traduisent également à cette échelle de réseau par le développement de modèles rendant compte de la présence d'autres chaînes dans l'expression des énergies ou des forces (en particulier lorsque le réseau est déformé). Ils se divisent en deux catégories, l'une se concentrant sur les jonctions entre chaînes (*constrained junction theory*) et l'autre sur les obstacles rencontrés par la chaîne (*constrained segment theory*). Les exemples les plus classiques de la première catégorie sont les modèles de réseau fantôme et de réseau affine, où les points de jonctions sont respectivement fluctuants ou fixes dans l'espace. La deuxième catégorie est constituée essentiellement de la modélisation des enchevêtrements par anneaux glissants, et des modèles dits « de tube », considérant que la chaîne ne peut se mouvoir que dans un tube formé par la présence d'autres chaînes. Tous ces modèles physiques, dont la liste est complétée et à laquelle s'ajoutent les modèles phénoménologiques, sont présentés et comparés en détails par Marckmann et Verron en 2006 [Marckmann 06].

3. Modèles de cristallisation sous tension du caoutchouc naturel

3.1. Modèles physiques

Flory est sans conteste le fondateur des modèles de cristallisation sous tension, bien que par la suite d'autres types de modèles très différents aient été proposés [Gaylord 76b, Gaylord 76a, Smith 76]. Il propose en 1947 un modèle de cristallisation à chaîne étendue [Flory 47], consistant à représenter la cristallisation comme une succession de segments statistiques de la chaîne initialement amorphe alignés dans la direction de la déformation et dont l'entropie devient nulle. La taille de cette cristallite est déterminée de façon à permettre l'équilibre du système : si F est l'énergie libre du système associée à la transformation et ζ le nombre de segments cristallisés, l'équilibre pour une extension λ est donnée par la résolution de l'équation $\partial F/\partial\zeta|_\lambda = 0$.

Toutes les relations établies par Flory valent pour des chaînes gaussiennes, et bien que les comportements reproduisent les caractéristiques hystérétiques observées expérimentalement, les évolutions en grandes déformations en dévient. Le passage à un modèle non gaussien est proposé par Gaylord [Gaylord 76a], et Gaylord et Lohse [Gaylord 76b]. Celui-ci a également la particularité de prendre en compte des repliements de chaîne dans la cristallite au travers d'un paramètre en indiquant la quantité. La même année, Smith introduit au modèle de Flory une orientation possible des cristallites, déterminée par l'alignement des premiers segments [Smith 76]. La cristallite se trouve par ailleurs à une position aléatoire le long de la chaîne, contrairement au traitement de Flory où elle se trouvait implicitement en bout de chaîne.

Dans ces modèles se concentrant sur la représentation de la cristallisation dans une chaîne, la considération d'un passage au 3D est peu discutée et utilise sans le mentionner un modèle de réseau « trois chaînes ».

3.2. Modèles mécaniques basés sur la mécanique statistique

La plupart des modèles 3D basés sur la mécanique statistique s'organisent de façon identique, en considérant dans un premier temps une chaîne représentative avec cristallisation, puis une transition vers un réseau 3D. Les différences entre ces modèles sont les suivantes :

- la statistique de chaîne gaussienne ou non-gaussienne et le type du comportement de la chaîne (non contrainte, réseau affine ou fantôme, *tube-model*) ;
- la prise en compte de la cristallisation où deux aspects sont à prendre en compte : le déclenchement de la cristallisation (seuil de cristallisation) et son évolution ;
- la technique de passage au 3D : modèles « trois chaînes », « quatre chaînes », « huit chaînes » ou encore *full-network*, avec implicitement le choix de l'affinité ou de non-affinité de la déformation, ainsi que la méthode d'intégration retenue.

Kroon (2010)

Outre les solides aspects de mécanique, le modèle de Kroon [Kroon 10] a la particularité d'introduire pour la cristallisation sous tension une loi cinétique. Voici quelques-unes des caractéristiques de ce modèle.

- Chaîne représentative : énergie libre incluant des termes associés au modèle de tube et à la viscosité, pour des chaînes non gaussiennes. Introduction d'une extension d'ajustement pour les chaînes approchant leur extension maximale, imposant une non-affinité.
- Cristallisation : utilisation de la loi d'Arrhénius de vitesse (cinétique) de germination et pas de croissance de cristallites en jeu.
- Passage au 3D : modèle de microsphère non affine.
- Paramètres : dix paramètres dont deux de viscoélasticité et deux de vitesse de germination.

Les résultats de relations contrainte-déformation avec et sans prise en compte de la viscoélasticité montrent que l'hystérèse semble essentiellement créée par la viscosité et non par la cristallisation. Dans les deux cas, l'évolution du taux de cristallinité est néanmoins bien reproduit.

Mistry et Govindjee (2014)

L'originalité du modèle de Mistry et Govindjee [Mistry 14] est l'introduction d'une fonction similaire à un potentiel chimique, qui sert de fonction motrice de la cristallisation. Voici quelques points caractéristiques du modèle.

- Chaîne représentative : modèle de Smith modifié (cristallite orientée selon l'axe du vecteur bout-à-bout de la chaîne) où les cas gaussien et non gaussien sont traités. Introduction du modèle de tube dans l'expression de l'énergie libre.
- Cristallisation : introduction d'une fonction gouvernant l'enclenchement de la cristallinité, décrite comme étant similaire à un potentiel chimique : $g = |\partial\Psi/\partial\omega| - (g_c + \gamma\omega)$ avec Ψ l'énergie libre du système, ω le degré de cristallinité de la chaîne représentative, et γ un paramètre ajustant la facilité du déclenchement de la cristallisation lors de l'augmentation du degré de cristallisation. La cristallisation n'a lieu que si $g \geqslant 0$.
- Passage au 3D : modèle de microsphère non affine, incluant les termes relatifs au modèle de tube.
- Paramètres : huit paramètres (sans compter la température et la température de fusion), dont cinq liés à la microsphère et trois pour la cinétique de cristallisation.

La fin de la décharge ne fait pas revenir le taux de cristallinité à zéro (le comportement est similaire à celui de l'*inverse yielding* observé par Albouy *et al.* [Albouy 05]), et l'hystérèse de la contrainte dans la zone acceptable pour la cristallisation n'est pas très marquée. Mistry et Govindjee refusent l'utilisation de la viscoélasticité, qui n'est, à leur sens et en invoquant les conclusions de Murakami [Murakami 02] et Trabelsi *et al.* [Trabelsi 03], quasiment pas responsable de l'hystérèse.

Guilie et al. (2014-2015)

Le modèle de Guilie *et al.* [Guilié 14, Guilie 15] se veut phénoménologique et utilisable dans un cadre industriel. Les caractéristiques sont les suivantes.

- Chaîne représentative : énergie libre incluant des termes de modèle de tube, de durcissement associé à la conformation de la cristallite (plasticité), et d'élasticité activée par la présence de cristallites.
- Cristallisation : introduction d'une fonction gouvernant l'enclenchement de la cristallinité du même type que celle de Govindjee et se simplifiant en une loi similaire à celle de la plasticité.
- Passage au 3D : modèle de microsphère affine, pointé comme étant le principal point faible de ce modèle.
- Paramètres : dix paramètres, dont huit sont liés à la cristallisation.

Le but du modèle semble être une réponse à un besoin industriel de modèle pouvant être utilisé via des paramètres obtenus par un unique essai de traction (des simplifications sont proposées dans cette optique). Le travail se concentre ainsi davantage sur les mécanismes induits par la cristallisation que sur la manière dont celle-ci évolue. Ceci explique le nombre et le type de paramètres, qui permettent néanmoins au modèle de reproduire fidèlement les résultats expérimentaux liés à la cristallisation sous tension et d'être appliqué aux phénomènes de fissuration.

3.3. Autres approches

Laghmach et al. (2014-2015) : modèle par champ de phase

Le modèle mécanique de Laghmach *et al.* [Laghmach 15, Laghmach 14] se démarque d'emblée des autres par son approche de modélisation par champ de phase. Cette approche a une histoire plus longue dans les métaux notamment, et consiste à considérer dans une matrice les champs de déformation et de contrainte dus à l'apparition d'une nouvelle phase (typiquement les phases austéniques et martensitiques dans le cas des métaux). Cette modélisation ne considère donc jamais l'échelle de la chaîne (la théorie de chaîne cristallisée sous tension de Flory y est inexistante) et se concentre uniquement sur les aspects de mécanique des milieux continus appliqués aux phases.

Candau et al. (2014-2015) : modèle à base expérimentale

Les travaux de Candau *et al.* [Candau 14b, Candau 15a] ne relèvent pas tant de la modélisation de la cristallisation sous tension [2] que d'une exploitation théorique approfondie de résultats expérimentaux. Toutefois, ils méritent d'être soulignés dans la mesure où ils proposent une représentation de la matière (réseau inhomogène) et de la cristallisation (populations cristallisant successivement) dont la description thermodynamique met en avant des seuils de cristallisation et de fusion, certes déduits des résultats expérimentaux mais liés aux différentes populations de longueurs de

2. Nous faisons ici allusion exclusivement aux travaux de description thermodynamique de la cristallisation proposée dans les références [Candau 14b] et [Candau 15a].

chaînes. La mise en place de ce cadre thermodynamique permet en effet de retrouver d'autres résultats expérimentaux dont notamment des extensions de cristallisation et de fusion à différentes températures [Candau 15a].

Le modèle de la présente thèse s'inspire fortement des descriptions thermodynamiques et d'inhomogénéité de Candau *et al.*, et la construction de la partie thermodynamique peut être vue comme une théorisation de l'approche semi-expérimentale de Candau (avec toutefois quelques hypothèses différentes).

Remarque

Un modèle de cristallisation du caoutchouc naturel chargé est proposé par Dargazany *et al.* [Dargazany 14] en faisant intervenir la cristallisation comme des fluctuations supplémentaires d'extension. Saidan (2005) [Saidan 05] propose un modèle basé sur des transformations thermodynamiques irréversibles avec des phases amorphes et cristallines en série, et Leonov (2005) [Leonov 05] une approche totalement différente, plutôt basée sur un modèle « en collier de perles » déformables inspiré de celui de Rouse.

Élaboration du modèle

Stratégie de modélisation

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence que la démarche adoptée par les modèles existants est systématique et que la cristallisation n'y est modélisée que via une équation d'évolution générale du degré de cristallinité qui, en fait, esquive la modélisation de la cristallisation à proprement dite : à savoir (à notre sens) l'origine de l'amorçage de la cristallisation et la (les) raison(s) de son évolution progressive. Les paramètres des modèles sont par ailleurs ceux qui gouvernent cette loi d'évolution et, s'ils ont le mérite d'effectivement rendre compte des courbes caractéristiques de traction ou de degré de cristallinité, chacun se soustrait adroitement aux difficultés inhérentes à la modélisation de la physique de cristallisation. En ce sens, le modèle de Laghmach *et al.* se démarque des autres en s'attaquant davantage aux aspects thermodynamiques de germination, cristallisation et fusion, en imposant toutefois les points de germination dans la boîte de simulation. Les travaux de Candau *et al.* d'analyse théorique approfondie de résultats expérimentaux constituent une approche attractive mettant en jeu l'inhomogénéité du réseau et la nature du déclenchement des changements de phase.

Replacé dans ce contexte, l'objectif majeur du modèle que nous souhaitons proposer se clarifie : proposer une modélisation davantage axée sur le phénomène de cristallisation, c'est-à-dire s'intéressant aux seuils de germination et à la croissance cristalline qu'ils engendrent, tout en conservant les outils à disposition de modélisation de réseau amorphe. Pour cela, nous allons reprendre le schéma standard des autres modèles de mécanique statistique et apporter des éléments de thermodynamique de cristallisation dans la chaîne représentative. Les différents points clefs sont les suivants :

- Chaîne représentative : chaînes non gaussiennes de différentes longueurs (introduction de l'inhomogénéité de la matière dont l'importance est soulignée par Candau *et al.*) en conservant la théorie générale de Flory [Flory 47] pour la représentation d'une chaîne semi-cristallisée.
- Cristallisation : introduction des équations de germination, cristallisation et fusion pour un système à l'équilibre, sans loi d'évolution générale, dans chaque chaîne représentative.
- Passage au 3D : modèle de type *full-network*.
- Paramètres : limitation à des paramètres ayant un sens physique et évitant un pilotage direct de la cristallisation.

Quelques précisions sur les choix effectués au cours des trois grandes étapes de la

modélisation sont données dans la suite.

Chaîne représentative (chapitre III)

Les déformations subies par le réseau sont trop grandes pour être correctement modélisées par des chaînes gaussiennes : nous choisissons donc l'expression mettant en jeu la fonction de Langevin afin de rendre compte de la limite d'extensibilité des chaînes (section III.1.1). Ceci nous est d'autant plus utile que nous souhaitons introduire dans la chaîne représentative l'inhomogénéité du réseau en imposant une distribution des longueurs de chaînes (section III.2). Ce choix impose de définir la manière dont les chaînes se comportent les unes par rapport aux autres et nous proposons une déformation à force égale (section III.1.2).

Thermodynamique de cristallisation et de fusion (chapitre IV)

La prise en compte de l'aspect thermodynamique est le défi principal que nous impose la construction du modèle. Une des difficultés réside dans le fait que les théories de germination, cristallisation et fusion ne sont établies que pour des réseaux et non des chaînes, et se trouvent ainsi à une échelle intermédiaire entre la chaîne représentative et le réseau 3D. De plus, la distribution de longueur de chaîne que nous imposons ajoute une difficulté supplémentaire. Nous revenons donc aux définitions permettant de construire les théories classiques et décomposons clairement les trois étapes de la vie d'une cristallite.

- Pour l'apparation des cristallites, nous revenons à la théorie classique de germination comme le font Candau *et al.* [Candau 14b] et remettons en question les valeurs d'énergies d'interface à utiliser. Cela ne permet pas d'expliquer l'absence de cristallisation à température ambiante dans un état non déformé et nous amène à imposer une autre condition d'apparition de germe basée sur l'existence d'enchevêtrements dans le réseau.
- La croissance, bien qu'elle puisse être considérée comme instantanée d'après les résultats de Tosaka *et al.* [Tosaka 12] et de ce fait très limitée, est en théorie infinie si seule l'énergie libre de Gibbs associée à la transformation est considérée. Inspirés par les résultats de Trabelsi *et al.* [Trabelsi 03] pour lesquels les cristallites formées dans un réseau préalablement déformé se stabilisent à des grandeurs liées à la déformation du réseau, nous proposons une condition de fin de croissance (dimensions d'une cristallite stable dans la matière) associée aux propriétés de réticulation du réseau.
- La fusion de la cristallite, dont la différence de définition avec son apparition doit être à elle seule l'origine de l'hystérèse observée sur la courbe de taux de cristallinité, est traitée en revenant très simplement aux définitions de ce changement d'état. Celles-ci sont adaptées pour convenir au cas de cristallites stables de dimensions finies dans un réseau déformé et font naturellement apparaître l'extension à laquelle doit avoir lieu la fusion.

Passage au modèle 3D (chapitre V)

Les conditions de cristallisation et de fusion sont appliquées à chaque population (chaînes de même longueur) constituant la chaîne représentative, qui devient de ce fait hétérogène. Nous pouvons alors déduire le comportement global de la chaîne, notamment l'extension, la force et le degré de cristallinité (section V.1.1). Pour effectuer le passage au modèle 3D, nous choisissons le modèle *full-network* proposé par Wu et van der Giessen [Wu 93] afin de conserver la meilleure représentation possible des directions puisque la cristallisation conduit à une forte anisotropie. Initialement destiné à un matériau isotrope, hyperélastique et incompressible, cette même cristallisation n'est initialement pas prise en compte dans le modèle *full-network*, c'est pourquoi il est nécessaire de l'introduire proprement dans les équations (section V.1.2).

Chapitre III

Inhomogénéité de la matière et chaîne représentative amorphe

Introduction

Une des hypothèses majeures du modèle que nous proposons réside dans la prise en compte de l'inhomogénéité des longueurs de chaîne. Ce chapitre est consacré à cette prise en compte en considérant dans un premier temps la modélisation d'une chaîne représentative inhomogène amorphe, basée sur l'assemblage de chaînes de longueurs différentes. Ceci fonde le cadre permettant d'établir les équations de comportement d'une chaîne qui soit représentative de l'ensemble de la distribution : il s'agit de la première étape importante en vue de l'élaboration du modèle *full-network* développé au chapitre V. Ces constructions supposent connue la distribution de longueurs de chaîne traduisant l'inhomogénéité de la matière ; une deuxième section moins théorique vise donc à décrire l'organisation des chaînes dans un réseau réticulé, afin d'en déduire les caractéristiques. Une analyse de données de thermoporométrie issues de la littérature, que nous nous proposons de post-traiter, permet d'observer l'évolution de la distribution de longueurs de chaîne avec le degré de réticulation puis de suggérer un scénario mettant en jeu les masses molaires critique et d'enchevêtrement.

1. Construction d'une chaîne représentative inhomogène amorphe

Cette section présente la construction théorique d'une chaîne représentative inhomogène amorphe : le modèle classique de chaîne idéale libre y est rappelé dans un premier temps, avant son application à un assemblage de chaînes de longueurs différentes dans un second temps.

1.1. Modèle de chaîne statistique

Rappelons tout d'abord les éléments classiques d'une chaîne statistique de Kuhn idéale libre *(freely jointed chain)* et l'expression de sa relation force-extension. Pour plus de détails sur ces calculs classiques, le lecteur peut se référer aux ouvrages de Flory [Flory 53], Treloar [Treloar 75], et surtout Rubinstein et Colby [Rubinstein 03]. Un paragraphe s'attarde ensuite sur la définition d'une sous-chaîne et sur le calcul de sa distance entre extrémités, dont nous aurons besoin par la suite.

Chaîne statistique et expression de la force

Considérons une chaîne polymère linéaire réelle constituée de N_m monomères (réels) de longueur b_m, dont le vecteur reliant les deux extrémités (*end-to-end vector*) a pour norme R (valant R_0 au repos et $R_{\max}$ lorsque la chaîne est étirée au maximum). Les degrés de liberté des monomères sont restreints et seules certaines conformations peuvent être adoptées. Pour une chaîne suffisamment longue, il est possible de définir une chaîne idéale équivalente *(freely jointed chain)* de N segments (ou monomères statistiques) ayant une orientation libre les uns par rapport aux autres. Ceux-ci sont appelés *segments de Kuhn* (ou *monomères de Kuhn*) et ont une longueur b, définie par la relation :

$$b = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{\max}} = \frac{C_\infty N_m b_m^2}{R_{\max}} \tag{III.1}$$

où $\langle \cdot \rangle$ désigne la moyenne sur l'ensemble des configurations possibles du système, et C_∞ une constante dépendant du polymère considéré. Les équations reliant ces constantes, la masse molaire M_0 du segment [1] et les grandeurs de la chaîne qui nous intéressent sont :

$$R_0 = \sqrt{N} b \,, \tag{III.2}$$

$$R_{\max} = N b \,, \tag{III.3}$$

$$N = M_{\text{chaîne}} / M_0 \,, \tag{III.4}$$

avec $M_{\text{chaîne}}$ la masse molaire de la chaîne. Pour une chaîne d'extension $\lambda = R/R_0$, nous avons :

$$R = \lambda R_0 = \lambda \sqrt{N} b \quad \text{et} \quad \lambda_{\max} = R_{\max}/R_0 = \sqrt{N} \,. \tag{III.5}$$

Dans toute la suite, la *distance entre extrémités* l d'une chaîne désignera la grandeur R (distance reliant les deux extrémités de la chaîne, à ne pas confondre avec la longueur de la chaîne, égale à Nb), et l'appellation *N-chaîne* sera utilisée pour une chaîne de N segments de Kuhn. Les notations utiles sont résumées dans la figure III.1.

Un calcul classique de probabilités et d'énergies associées sur l'ensemble des configurations possibles d'une chaîne (le lecteur peut se référer aux ouvrages sus-cités pour plus de détails) fournit les expressions suivantes liant l'extension λ et la force f d'une N-chaîne à une température T :

$$\lambda = \sqrt{N} \mathscr{L}\left(\frac{fb}{kT}\right) \quad \text{et} \quad f = \frac{kT}{b} \mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}}\right) , \tag{III.6}$$

1. Les valeurs numériques de ces grandeurs pour le caoutchouc naturel (*cis*-1,4-polyisoprène) sont : $b = 9{,}34$ Å, $C_\infty = 5{,}20$ et $M_0 = 128{,}6$ g/mol [Mark 06] ; calculées à partir des angles formés entre les monomères et des longueurs des liaisons, elles peuvent toutefois varier légèrement d'un auteur à l'autre.

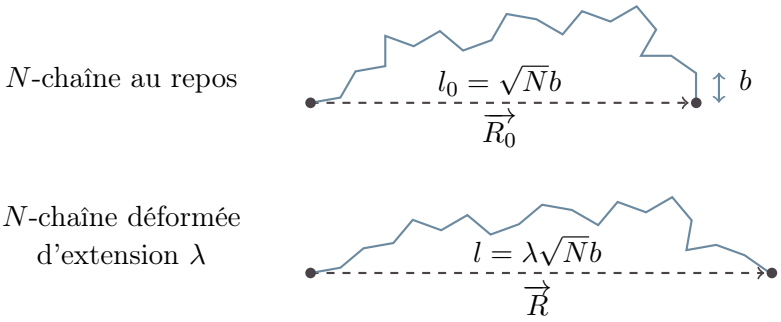


FIGURE III.1 – Notations utilisées pour une chaîne statistique de Kuhn.

où k est la constante de Boltzmann, $\mathscr{L} : x \mapsto \coth(x) - (1/x)$ est la fonction de Langevin [2] et $\mathscr{L}^{-1}$ sa réciproque, appelée fonction de Langevin inverse [3]. L'expression obtenue de la force dépend notamment de la longueur de chaîne au travers du nombre de segments N. La figure III.2 présente les relations entre l'extension, la force, et le nombre de segments dans la chaîne.

Distance entre extrémités d'une sous-chaîne

Avant d'appliquer les expressions précédentes à l'élaboration d'une chaîne inhomogène, nous souhaitons nous attarder sur la distance entre extrémités d'une portion de chaîne, que nous appellerons *sous-chaîne*, dont la définition n'est pas triviale. En effet, la distance entre extrémités d'une N_p-chaîne au repos n'est pas nécessairement égale à celle d'une sous-chaîne de N_p segments appartenant à une N-chaîne au repos. Considérons donc une N-chaîne découpée virtuellement en $\bar{\alpha}$ sous-chaînes de N_p segments ($p \in \{1\,;\,\ldots\,;\,\bar{\alpha}\}$). Soient $\overrightarrow{R_0} = l_0\vec{e}$ et $\overrightarrow{R_p} = l_p\overrightarrow{r_p}$ les vecteurs reliant les deux extrémités de la chaîne, respectivement des sous-chaînes, et θ_p les angles $(\widehat{\overrightarrow{r_p}, \overrightarrow{e}})$ (notations définies sur le schéma (a) de la figure III.3). Nous avons alors

2. Nous définissons la fonction de Langevin $\mathscr{L}$ de la façon suivante :

$$\mathscr{L} : \left| \begin{array}{l} \mathbb{R} \to]-1\,;\,1[\\ x \mapsto \begin{cases} 0 & \text{si} \quad x = 0\,, \\ \coth(x) - (1/x) & \text{sinon.} \end{cases} \end{array} \right. \tag{III.7}$$

où la valeur en $x = 0$ est le prolongement par continuité de $\coth(x) - 1/x$. Cette fonction est continue, strictement croissante et bijective sur le domaine de définition. Sa limite lorsque x tend vers $+\infty$ est 1, celle vers $-\infty$ est -1. Le domaine qui nous intéresse dans l'utilisation faite ici est $\mathbb{R}^+ \to [0\,;\,1[$.

3. D'après la définition de la fonction $\mathscr{L}$, celle-ci admet une application réciproque de $]-1\,;\,1[$ sur $\mathbb{R}$ appelée ici (et généralement) « fonction de Langevin inverse » et notée $\mathscr{L}^{-1}$. Dans l'utilisation que nous en faisons, seul le domaine $[0\,;\,1[\to \mathbb{R}^+$ nous intéresse. Sur cet intervalle, la fonction peut être approximée à l'aide de l'expression proposée par Jeydnak ($\mathscr{L}^{-1}(x) \approx x(3{,}0 - 2{,}6x + 0{,}7x^2)/[(1-x)(1+0{,}1x)]$) [Jedynak 15] par exemple, ou plus habituellement par les approximant de Padé proposés par Cohen [Cohen 91] ($\mathscr{L}^{-1}(x) = 3x(35 - 12x^2)/(35 - 33x^2) + O(x^6)$ ou plus simplement $\mathscr{L}^{-1}(x) = x(3 - x^2)/(1 - x^2) + O(x^6)$).

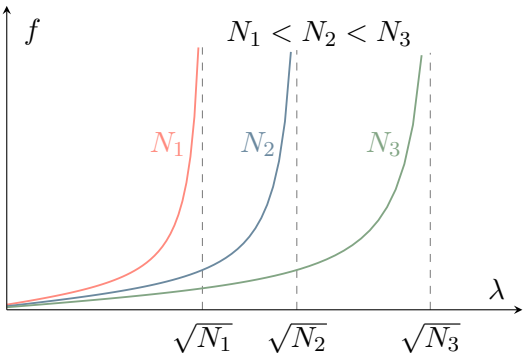


FIGURE III.2 – Force f en fonction de l'extension λ appliquée à une chaîne pour différents nombres (N_1, N_2, N_3) de segments.

$\overrightarrow{R_0} = \sum_{p=1}^{\bar{\alpha}} \overrightarrow{R_p}$, soit en considérant les projections sur $\overrightarrow{R_0}$:

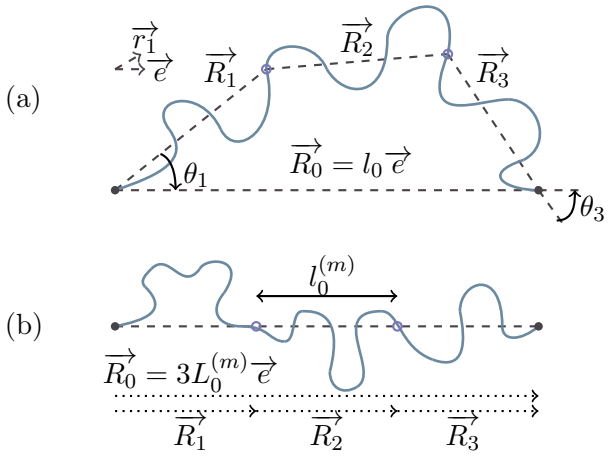


FIGURE III.3 – Notations utilisées pour le calcul de la distance entre extrémités d'une sous-chaîne : (a) dans un cas général, et (b) dans le cas de vecteurs colinéaires de même norme.

$$\overrightarrow{R_0} \cdot \overrightarrow{R_0} = \sum_{p=1}^{\bar{\alpha}} (\overrightarrow{R_p} \cdot \overrightarrow{R_0}) = \sum_{p=1}^{\bar{\alpha}} (l_p \overrightarrow{r_p} \cdot l_0 \overrightarrow{e}) = l_0 \sum_{p=1}^{\bar{\alpha}} (l_p \cos\theta_p)\,, \tag{III.8}$$

c'est-à-dire :

$$l_0 = \sum_{p=1}^{\bar{\alpha}} (l_p \cos\theta_p)\,. \tag{III.9}$$

En supposant que toutes les sous-chaînes ont une distance entre extrémités égale notée $l_0^{(m)}$, c'est-à-dire $\forall p,\ l_p = l_0^{(m)}$ (soit $\forall p,\ N_p = N^{(m)}$), l'équation précédente

s'écrit :

$$l_0^{(m)} = \left[\sum_{p=1}^{\bar{\alpha}} (\cos\theta_p)\right]^{-1} l_0\,. \tag{III.10}$$

Ne sachant calculer la somme des cosinus (il ne s'agit pas de faire une intégration sur tout l'espace, qui serait nulle), nous simplifions le problème en imposant que tous les angles sont nuls, c'est-à-dire que $\overrightarrow{R_0}$ et tous les $\overrightarrow{R_p}$ sont colinéaires (schéma (b) de la figure III.3), d'où :

$$l_0^{(m)} = \bar{\alpha}^{-1} l_0 = \bar{\alpha}^{-1}\sqrt{N}b\,. \tag{III.11}$$

Par définition, $\bar{\alpha} = N/N^{(m)}$ où $N^{(m)}$ est le nombre de segments des sous-chaînes donc $\bar{\alpha}^{-1}$ est le rapport du nombre de segments de la sous-chaîne sur celui de la chaîne entière, qu'on renomme α. Les résultats précédents peuvent être généralisés en définissant une fraction α quelconque de nombre de segments sur une chaîne. À la condition que les extrémités de cette sous-chaîne soient alignées avec celles de la chaîne, la distance entre extrémités au repos de cette sous-chaîne est :

$$l_0^{(m)} = \alpha\sqrt{N}b = \frac{N^{(m)}}{\sqrt{N}}b \leqslant \sqrt{N^{(m)}}b\,. \tag{III.12}$$

Il en résulte notamment que la distance entre extrémités au repos d'une sous-chaîne n'est généralement pas celle d'une chaîne ayant le même nombre de segments [4].

1.2. Chaîne représentative inhomogène amorphe

Le modèle *full-network* classique permet de calculer un comportement de réseau à partir de la modélisation du comportement unidirectionnel, reprise dans toutes les directions de l'espace (modèle tridimensionnel). Nous avons donc besoin de construire cette chaîne représentative unidirectionnelle, rendant compte à elle seule de l'inhomogénéité de la matière : la prise en compte de chaînes de longueurs différentes dans un même réseau soulève la question de la gestion de leur assemblage.

Le calcul du comportement d'un ensemble de chaînes de longueurs différentes requiert d'effectuer une hypothèse sur la façon dont elles se déforment les unes par rapport aux autres. Celle habituellement choisie est une *déformation à extension égale* (figure III.4(a)), signifiant qu'à un état de déformation global du matériau donné, toutes les chaînes ont la même extension, respectant ainsi l'hypothèse de déformation affine [Voigt 89]. Ce choix est surtout justifié par le développement historique des équations qui calculent la force en connaissant l'extension. Si le principe de la fonction réciproque est simple à imaginer, la difficulté de maniement des équations complique toutefois l'élaboration de modèles complexes pour une *déformation à force égale*.

4. Les choix effectués dans cette sous-section, notamment celui d'utiliser l'expression (III.12), ont fait l'objet de questions et discussions lors de la soutenance et il semble plus naturel d'utiliser $l_0^{(m)} = \sqrt{N^{(m)}}b$. Il conviendrait cependant d'effectuer une analyse plus rigoureuse du type de celles des chaînes en mécanique statistique.

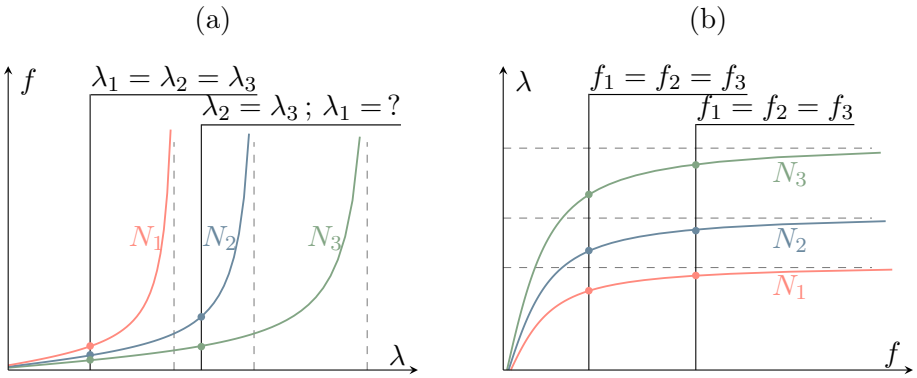


FIGURE III.4 – Relation force-extension pour différents nombres de segments par chaîne sous les hypothèse de déformation : (a) à extension égale, et (b) à force égale.

Cependant, la limite d'extension maximale $\lambda_{i,\max} = \sqrt{N_i}$ (pour des chaînes de N_i segments) peut être très rapidement atteinte pour les chaînes les plus courtes, et leur comportement devient problématique pour des extensions supérieures (cas de la N_1-chaîne de la figure III.4(a)). Le problème pourrait être pallié en cassant ces chaînes ou en les supprimant, mais cette solution ne semble pas satisfaisante puisque le caractère élastique (réversible) du comportement serait perdu.

Nous choisissons donc la deuxième possibilité de représentation, consistant à supposer qu'à un certain état de déformation, toutes les chaînes subissent la même force (figure III.4(b)) et ont par conséquent des extensions λ_i différentes. Cela implique que les extensions locales ne sont plus égales à l'extension globale, supprimant ainsi le caractère affine de la déformation à l'échelle du réseau (il le reste pour chaque chaîne). Ce choix peut être visualisé schématiquement par des chaînes mises bout à bout et subissant toutes la même force, égale à celle appliquée macroscopiquement (figure III.5). Par analogie avec les associations de ressorts ou de résistances élec-

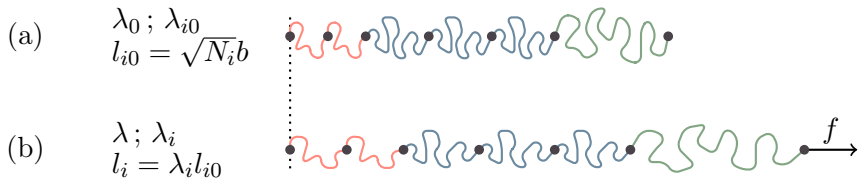


FIGURE III.5 – Image de chaînes mises bout à bout et subissant la même force : (a) au repos, et (b) déformées.

triques, les chaînes sont dites « en série », par opposition au modèle de chaînes « en parallèle » subissant la même déformation.

Aucun des deux modèles ne reflète cependant parfaitement le comportement des chaînes dans un réseau : c'est pourquoi ce choix de déformation reste une hypothèse simplificatrice, qui propose néanmoins, bien que l'idée ne soit pas nouvelle et

qu'elle soit déjà appliquée aux réseaux bimodaux [von Lockette 02, Okumura 04], une approche inhabituelle pour la construction d'un modèle.

La chaîne représentative inhomogène telle que nous choisissons de la représenter se compose ainsi de chaînes ayant des nombres de segments différents mais toutes la même force à une extension donnée. L'ensemble des chaînes de même longueur est désigné sous le nom de *population*. Chacune de ces populations i ($i \in I$ avec $I = \{1\,;\,2\,;\,\dots i_{\max}\}$) est définie par le nombre N_i de segments par chaîne y appartenant et par le rapport ϕ_i (ou $\phi(N_i)$) du nombre de chaînes dans cette population sur le nombre de chaînes total dans le réseau ($\sum_{i\in I}\phi_i = 1$ et il s'agit de la distribution massique des chaînes). Appliquons une extension globale λ à cette chaîne représentative, générant une force f à calculer. Sous l'hypothèse de déformation à force égale, si $f_i = f(\lambda_i, N_i)$, nous avons :

$$\forall i \in I, \quad f_i = f\,, \tag{III.13}$$

mais la façon de lier λ aux λ_i (moins naturellement définie que pour l'hypothèse de déformation à extension égale) reste indéterminée. Il s'agit de définir une moyenne des λ_i. Une solution, inspirée de von Lockette *et al.* [von Lockette 02], consiste à ajouter les distances entre extrémités de chaînes comme si ces dernières étaient physiquement en série :

$$\begin{aligned}\lambda = \frac{l}{l_0} = \frac{\sum\limits_{i\in I}\phi_i\lambda_i l_{i0}}{\sum\limits_{i\in I}\phi_i l_{i0}} = \frac{\sum\limits_{i\in I}\phi_i\lambda_i\sqrt{N_i}b}{\sum\limits_{i\in I}\phi_i\sqrt{N_i}b} \\ = \frac{\sum\limits_{i\in I}\phi_i N_i \mathscr{L}\left(\dfrac{f_i b}{kT}\right)}{\sum\limits_{i\in I}\phi_i\sqrt{N_i}} = \mathscr{L}\left(\frac{fb}{kT}\right)\frac{\sum\limits_{i\in I}\phi_i N_i}{\sum\limits_{i\in I}\phi_i\sqrt{N_i}}\,.\end{aligned} \tag{III.14}$$

En définissant φ_i comme le rapport des distances entre extrémités de la population des N_i-chaînes sur celui de la chaîne représentative *(fraction en distance entre extrémités)* :

$$\varphi_i = \frac{\phi_i l_{i0}}{l_0} = \frac{\phi_i\sqrt{N_i}b}{\sum\limits_{i\in I}\phi_i\sqrt{N_i}b} = \frac{\phi_i\sqrt{N_i}}{\sum\limits_{i\in I}\phi_i\sqrt{N_i}}\,, \tag{III.15}$$

λ s'écrit finalement comme une moyenne arithmétique des λ_i :

$$\lambda = \left[\sum_{i\in I}\varphi_i\sqrt{N_i}\right]\mathscr{L}\left(\frac{fb}{kT}\right)\,. \tag{III.16}$$

Nous pouvons en conclure que :

$$\lambda = \sqrt{\mathscr{N}}\,\mathscr{L}\left(\frac{fb}{kT}\right) \quad \text{et} \quad f = \frac{kT}{b}\mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{\mathscr{N}}}\right) \tag{III.17}$$

avec

$$\mathscr{N} = \left[\sum_{i\in I} \varphi_i \sqrt{N_i}\right]^2 , \tag{III.18}$$

dévoilant ainsi que l'expression de la force de la chaîne représentative inhomogène est équivalente à celle d'une chaîne idéale libre (*freely jointed chain*) de nombre de segments bien choisi [5] (cf. équation (III.6)). Le style calligraphié est employé dans la suite du manuscrit pour désigner qu'un nombre de segments, qualifié de *caractéristique*, est relatif à une chaîne représentative. Le calcul de la distance entre extrémités de la chaîne représentative en revenant aux définitions mène à l'expression :

$$\ell = \lambda_0 \ell_0 = \lambda \left[\sum \phi_i \sqrt{N_i}\right] b = \lambda \sqrt{\mathscr{N}} \frac{\sum_{i\in I} \phi_i \sqrt{N_i}}{\sqrt{\mathscr{N}}} b \,, \tag{III.19}$$

qui nous amène à définir une nouvelle longueur de segment associée au nombre caractéristique de segments de la chaîne représentative :

$$\mathscr{B} = \frac{\sum \phi_i \sqrt{N_i}}{\sqrt{\mathscr{N}}} b \tag{III.20}$$

permettant d'écrire $\ell = \lambda \sqrt{\mathscr{N}} \mathscr{B}$. Ce segment associé à la chaîne représentative sera appelé *segment représentatif* pour être différencié des segments de Kuhn si le contexte ou la notation n'en lève pas l'ambiguité. Il n'est utilisé que pour le calcul des distances entre extrémités et ne doit bien sûr pas remplacer b dans les expressions (III.17).

Par ailleurs, le quotient intervenant dans l'expression de la force en tant que variable de la fonction de Langevin inverse est important dans la suite du modèle, notons-le $\widehat{\lambda}$:

$$\forall i \in I, \quad \widehat{\lambda_i} = \frac{\lambda_i}{\sqrt{N_i}} \quad \text{et} \quad \widehat{\lambda} = \frac{\lambda}{\sqrt{\mathscr{N}}} \,. \tag{III.21}$$

Nous avons sous l'hypothèse de déformation à force égale :

$$\widehat{\lambda_1} = \widehat{\lambda_2} = \cdots = \widehat{\lambda_\infty} = \widehat{\lambda} \,. \tag{III.22}$$

Autrement dit, la connaissance de l'extension normalisée pour le réseau global offre instantanément celle de chaque population, et elle constitue, avec la force, un invariant du réseau à un état donné. Ainsi, lorsqu'une extension λ est appliquée à la chaîne représentative inhomogène, l'obtention des extensions locales est immédiate, sans avoir à passer par le calcul de la force. En remarquant premièrement que $\widehat{\lambda_i}$ varie entre 0 et 1 car $\sqrt{N_i} = \lambda_{i,\max}$, et deuxièmement que chaque quotient ne met en jeu que les grandeurs d'une même population (ou du réseau global pour $\widehat{\lambda}$), nous appelons cette grandeur *extension normalisée.*

5. Ces expressions, ainsi qu'une autre solution de moyenne, seront décrites dans un article en préparation et comparées à des données expérimentales sur des réseaux bimodaux (présentées en partie à la conférence [Verron 16]). Il y est conclu que cette moyenne artihmétique des extensions est davantage en accord avec les expériences : c'est donc cette représentation qui est choisie dans toute la suite du modèle.

Remarque

Il s'avère que l'expression (III.14) de l'extension globale donnée par von Lockette [von Lockette 02] n'est, écrite ainsi, pas satisfaisante dans le cadre d'une hypothèse de déformation à force égale. En effet, sous cette hypothèse, les extensions λ_i des populations ne peuvent pas être toutes égales à l'état initial non déformé d'après l'équation (III.22), impliquant que leur longueur à l'état non déformé lorsqu'elles sont en série avec les autres n'est pas égale à $l_{i0} = \sqrt{N_i}b$. De nouveaux calculs aboutissent aux mêmes conclusions (équations (III.15) et suivantes) et nous les utiliserons dans la suite du manuscrit sans précision supplémentaire ici.

2. Distribution de longueurs de chaîne

La précédente construction de chaîne représentative nécessite de connaître la distribution de longueurs des chaînes la composant. La littérature délivre peu d'informations à ce sujet, et nous proposons ici de dégager des caractéristiques de l'évolution de la distribution selon les degrés de réticulation. Pour ce faire, cette section s'oriente davantage sur l'organisation de la matière en proposant en premier lieu un post-traitement de données expérimentales de thermoporométrie issues de la littérature, ainsi qu'une analyse des résultats obtenus à la lumière de grandeurs macroscopiques connues de la littérature. Bien qu'insuffisante pour offrir des distributions pour le modèle, celle-ci permet néanmoins dans un second temps de proposer un scénario d'évolution de la distribution selon les degrés de réticulation faisant intervenir les enchevêtrements de chaînes.

2.1. Analyse de données de thermoporométrie

Une mesure de calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) sur un matériau consiste à observer les variations d'énergie absorbées et rejetées par l'échantillon lors des transformations de phase qui s'opèrent durant le chauffage ou le refroidissement de l'enceinte. Appliquée à un solvant emprisonné entre des chaînes polymères, cette observation permet d'estimer la répartition des volumes formés entre celles-ci, en considérant que le solvant emprisonné dans un certain volume ne peut former que des cristaux de taille équivalente. Il s'agit précisément du principe de l'expérience de thermoporométrie, consistant donc à révéler par une mesure de DSC la répartition de taille des pores d'un échantillon de polymère après immersion dans un solvant adapté pendant quelques jours (afin de désenchevêtrer les chaînes). L'analyse la plus classique, proposée dans un premier temps ici, consiste à traduire cette courbe de DSC en courbe de répartition de taille de pore grâce à l'équation de Gibbs-Thomson et à sa différentiation. Nous proposons dans un second temps, sous différentes hypothèses, de relier ces tailles de pore aux longueurs de chaîne du réseau polymère puis d'analyser les résultats obtenus.

Peu de données de mesures de thermoporométrie appliquées au caoutchouc naturel sont disponibles dans la littérature. Nous nous basons ici sur celles de Candau *et al.* [Candau 14a, Candau 16] pour quatre degrés de réticulation différents ; les valeurs

utilisées pour leur tracé (figure III.6) nous ont aimablement été mises à disposition par les auteurs.

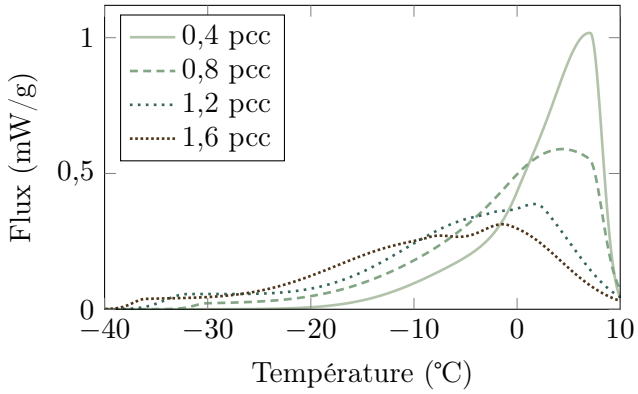


FIGURE III.6 – Courbes de thermoporométrie de quatre degrés de réticulation. Données issues de [Candau 14a, Candau 16] mises à disposition par les auteurs.

Des données brutes de thermoporométrie à la distribution de taille de pore

L'équation de Gibbs-Thomson permet de relier la taille d'un cristal fini (appliqué dans le cas de la thermoporométrie à la gouttelette solidifiée de solvant piégée entre les chaînes du réseau polymère et caractérisant un pore) à sa température de fusion :

$$r_p = -\frac{A\gamma_{sl}T^0_{f,s}}{2(T^0_{f,s} - T_f(r))\Delta H_{f,s}} \tag{III.23}$$

avec r_p le rayon (ou la taille) d'une gouttelette de solvant solide, $A > 0$ une constante géométrique, $\gamma_{sl} > 0$ l'énergie d'interface solide-liquide, $T^0_{f,s}$ la température de fusion du solvant solide (de taille infinie), $T_f(r_p)$ la température de fusion de la gouttelette solide, et $\Delta H_{f,s}$ l'enthalpie de fusion de solvant. Cette relation indique que plus les cristaux de solvant sont petits, plus leur température de fusion est basse. γ_{sl} étant inconnue et A dépendant de la géométrie supposée du pore, cette équation seule ne permet que d'obtenir une idée de l'étendue relative de la distribution (si la courbe s'étale sur un grand domaine de températures, alors les rayons des pores sont également très variables) : il s'agit de l'utilisation qu'en font Candau *et al.* [Candau 14a, Candau 16].

Si nous connaissions la relation qui lie r_p et $\Delta T = T^0_{f,s} - T_f(r_p)$, nous pourrions, d'après l'énergie totale nécessaire à liquéfier la totalité du solvant et l'énergie détectée à une température donnée (courbe de DSC), en déduire la proportion en volume de cristaux de taille r_p par rapport au reste du volume. La mise en pratique de cette idée (ici grossièrement expliquée) est rendue possible pour quelques solvants (eau, cyclohexane, chlorobenzène et dioxane) grâce à Landry [Landry 05], qui propose une

relation empirique simplifiée reliant ΔT et r_p pour ces solvants :

$$\Delta T = \frac{A}{r_p - \delta} + B \tag{III.24}$$

avec r_p le rayon du pore, et (A, B, δ) un triplet de constantes dépendant du solvant et du changement d'état considéré (fusion ou solidification). δ représente une mince couche tout autour de la gouttelette qui reste liquide en raison du contact avec le matériau testé. Est ensuite donnée dans le même article une équation liant le flux de chaleur $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}T$ de la DSC et la quantité $\mathrm{d}V_p/\mathrm{d}r_p$, dérivée de celle établie par Ishikiriyama *et al.* [Ishikiriyama 95] :

$$\frac{\mathrm{d}V_p}{\mathrm{d}r_p} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}(\Delta T)}\frac{\mathrm{d}(\Delta T)}{\mathrm{d}r_p}\frac{1}{m\Delta H_{f,s}(T)\rho_s(T)} \tag{III.25}$$

avec V_p le volume total des pores, $\mathrm{d}(\Delta T)/\mathrm{d}t$ la vitesse balayage de la DSC, m la masse de l'échantillon (sec) du matériau poreux à tester et ρ_s la densité du solvant (densité solide pour une courbe de chauffage, densité liquide pour une courbe de refroidissement). La dérivée $\mathrm{d}(\Delta T)/\mathrm{d}r_p$ est calculée à l'aide de l'équation (III.24). La quantité $\mathrm{d}V_p/\mathrm{d}r_p$ en un point r exprime, au voisinage de ce point, la variation de volume liquéfié (la primitive est le volume liquéfié cumulé), c'est-à-dire qu'une fois divisée par le volume total, elle exprime au point r la fraction volumique des pores de ce rayon. Malgré les conditions expérimentales ne répondant pas tout fait aux précautions à prendre, telles que la vitesse de balayage de température de la DSC, indiquées par Landry, nous tentons d'appliquer la procédure aux courbes de Candau *et al.* de chauffage (donc fusion des gouttelettes solides) avec, en guise de solvant, du cyclohexane (figure III.6) [Candau 16, Candau 14a]. Les valeurs numériques utiles sont listées dans le tableau III.7. $\Delta H_{f,s}$ et ρ_s sont supposées dépendre de la tempé-

Variable	Symbole	Valeur	Référence
Constante A pour la fusion	A	54,265	[Landry 05]
Constante B pour la fusion	B	$-0{,}0144$ K	[Landry 05]
Constante δ pour la fusion	δ	1,48 nm	[Landry 05]
Température de fusion du cyclohexane	$T^0_{f,s}$	279,75 K	[Landry 05]
Enthalpie de fusion du cyclohexane	$\Delta H_{f,s}$	31,3 J/g	[Landry 05]
Densité du cyclohexane solide	ρ_s	0,833 g/cm^3	[Landry 05]
Masse sèche de l'échantillon testé	m	1 g	-
Vitesse de balayage	$\mathrm{d}(\Delta T)/\mathrm{d}t$	10 K/min	[Candau 14a]

TABLE III.7 – Valeurs numériques utilisées pour le traitement des données de porométrie.

rature, mais faute de données, elles sont gardées constantes. La vitesse de balayage est fournie dans la procédure expérimentale, et la masse de l'échantillon est prise égale à 1 gramme car les courbes données sont normalisées (flux en mW/g). Nous obtenons ainsi, à partir des courbes brutes de thermoporométrie (flux en fonction

de ΔT), les valeurs de $\mathrm{d}V_p/\mathrm{d}r_p$ (équation (III.25)) en fonction du rayon des pores r_p (équation (III.24)). La figure III.8 présente les résultats obtenus, qui ne sont pas commentés ici.

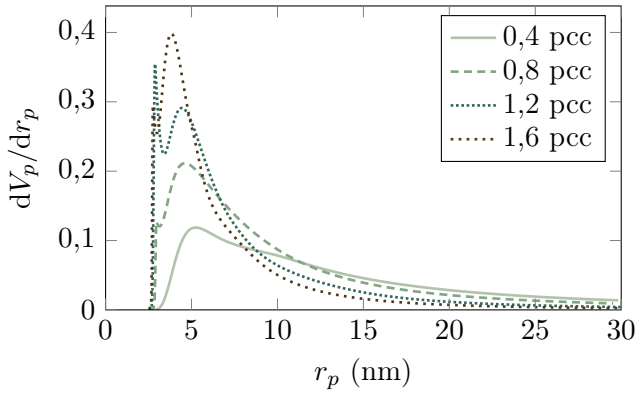


FIGURE III.8 – Courbes obtenues après post-traitement selon Landry [Landry 05] des quatre courbes de thermoporométrie de Candau *et al.* : $\mathrm{d}V_p/\mathrm{d}r_p$ en fonction de r_p.

De la distribution de tailles de pore à la distribution de longueurs de chaîne

Toute la difficulté réside à présent dans l'établissement d'une définition pertinente de la relation entre les rayons des pores et les chaînes qui les constituent, et cette question, non abordée dans la littérature à notre connaissance, est trop complexe pour en proposer une solution aboutie ici. Nous supposons donc simplement que le diamètre de chaque pore correspond à la distance entre extrémités d'une seule chaîne (déformée) [6], et présentons les calculs avec les hypothèses de déformation à extension égale, puis à force égale.

Pour cela, il est tout d'abord nécessaire de connaître les valeurs du taux de gonflement Q de chaque échantillon. Celui-ci dépend du degré de réticulation et du solvant utilisé ; ces dépendances sont exprimées à l'aide de l'équation de Flory-Rehner

6. Quel que soit le type de déformation choisi, l'hypothèse de distance entre extrémités de chaîne équivalente au diamètre est très simplificatrice et insuffisamment justifiée. Une autre idée serait de considérer le rayon de gyration des chaînes, mais étant propotionnel à la distance entre extrémités des chaînes, il donnerait en fin de compte la même distribution à un facteur 1/6 près pour les distances entre extrémités. Il serait encore possible d'assimiler les volumes des pores aux volumes exclus des chaînes, mais cette représentation serait en contradiction avec notre modèle choisi de chaînes idéales.

Ceci étant dit, si le nombre de chaînes reliées par un même point de réticulation est de 4 (fonctionnalité du point de réticulation), alors l'image d'un pavage irrégulier d'hexaèdres dans l'espace semble raisonnable, permettant alors d'approximer le diamètre du pore à la distance entre extrémités de la chaîne (déformée). Un modèle plus fin (mais qui semble complexe) pourrait approximer le réseau formé par des trapézoèdres trigonaux dont les arêtes auraient les distances entre extrémités des chaînes.

suivante [Flory 43] :

$$-\left[\ln(1-v_2)+v_2+\chi v_2^2\right]=\nu V_1\left(v_2^{1/3}-\frac{2v_2}{f_r}\right) \tag{III.26}$$

avec $v_2 = Q^{-1}$ la fraction volumique du caoutchouc dans le mélange, χ le paramètre d'interaction polymère/solvant, ν la densité de chaînes dans le réseau, V_1 le volume molaire du solvant, et finalement f_r la fonctionnalité des enchevêtrements (prise égale à 4 pour un réseau tétrafonctionnel). Cette relation fait l'hypothèse de déformation affine. James et Guth [James 43] ont ensuite montré que l'hypothèse d'un réseau fantôme donne de meilleurs résultats :

$$-\left[\ln(1-v_2)+v_2+\chi v_2^2\right]=\nu V_1\left(1-\frac{2}{f_r}\right)v_2^{1/3}, \tag{III.27}$$

et le modèle de Flory-Erman [Flory 82, Erman 82] propose une constante supplémentaire pour interpoler les deux équations. Nous nous contentons ici de calculer les deux puis d'en faire une moyenne, sachant que l'effet de la différence est assez limité par rapport aux erreurs faites avec les autres hypothèses. N'ayant pas accès aux taux de gonflement au cyclohexane, nous les avons recalculés à partir des données de densité de réticulation données par Candau obtenues par essais de gonflement au toluène : connaissant ν, les données pour le cyclohexane $\chi_{cyclo} = 0{,}2$ et $V_{1,cyclo} = 108{,}1$ cm^3/mol permettent de déduire numériquement $v_{2,cyclo}$ puis son inverse Q_{cyclo} pour chaque densité de réticulation. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau III.9.

	$NR_{0.4}$	$NR_{0.8}$	$NR_{1.2}$	$NR_{1.6}$
ν (en 10^{-4} mol/cm^3)	0,46	0,99	1,42	1,76
N_{moy} équivalent	155,8	71,4	49,8	40,21
Q_{cyclo} déduit (affine)	13,04	8,61	7,15	6,40
Q_{cyclo} déduit (fantôme)	18,28	11,86	9,68	8,57

TABLE III.9 – Densité de chaînes ν obtenues par essais de gonflement au toluène fournies par Candau dans la référence [Candau 14a] pour chaque échantillon, et taux de gonflement Q_{cyclo} déduit pour chacun d'entre eux avec l'hypothèse d'un réseau affine et fantôme.

Nous avons ensuite le choix de considérer que dans le matériau gonflé, les chaînes se déforment à extension égale ou à force égale. Si les chaînes ont toutes la même extension, celle-ci est égale à $Q^{1/3}$ (déformation macroscopique). La distance entre extrémités d'une N-chaîne d'extension λ est $l = \lambda\sqrt{N}b$ avec b la longueur d'un segment, donc après gonflement les chaînes ont une distance entre extrémités de $l = Q^{1/3}\sqrt{N}b$. En supposant que les diamètres des pores soient celles des chaînes à l'équilibre étendues sous l'effet du gonflement, nous souhaitons avoir $2r_p = l = Q^{1/3}\sqrt{N}b$, d'où également :

$$\frac{\mathrm{d}V_p}{\mathrm{d}N}=\frac{\mathrm{d}V_p}{\mathrm{d}r_p}\frac{\mathrm{d}r_p}{\mathrm{d}N}=\frac{\mathrm{d}V_p}{\mathrm{d}r_p}\frac{Q^{1/3}b}{4\sqrt{N}} \tag{III.28}$$

et obtenons ainsi finalement une distribution volumique (non normalisée) du réseau réticulé. Si la déformation est à force égale dans un réseau gonflé dont le nombre caractéristique de segments de chaîne est $\mathscr{N}$, nous avons $\lambda_N/\sqrt{N} = Q^{1/3}/\sqrt{\mathscr{N}}$ avec λ_N l'extension associée à une N-chaîne (et $Q^{1/3}$ l'extension générale du réseau). La valeur de $\mathscr{N}$ est *a priori* non calculable ici en l'absence de connaissance de la distribution. Nous pouvons cependant écrire la relation suivante :

$$2r_p = \lambda_N \sqrt{N} b = \frac{Q^{1/3} N b}{\sqrt{\mathscr{N}}} \tag{III.29}$$

en assimilant les diamètres des pores aux distances entre extrémités des chaînes déformées, d'où la distribution volumique (non normalisée) :

$$\frac{\mathrm{d}V_p}{\mathrm{d}N} = \frac{\mathrm{d}V_p}{\mathrm{d}r_p}\frac{\mathrm{d}r_p}{\mathrm{d}N} = \frac{\mathrm{d}V_p}{\mathrm{d}r_p}\frac{Q^{1/3} b}{2\sqrt{\mathscr{N}}}\,. \tag{III.30}$$

La valeur de $\sqrt{\mathscr{N}}$ a peu d'importance pour $\mathrm{d}V_p/\mathrm{d}N$ car elle n'est qu'un coefficient de proportionnalité qui laisse la distribution inchangée. En revanche, sa connaissance est davantage nécessaire dans le calcul de $N(r_p)$: à défaut de pouvoir la calculer, nous utilisons (effectuant ainsi une grossière approximation) les valeurs moyennes expérimentales obtenues à partir de ν (les valeurs sont indiquées dans le tableau III.9) [7].

Analyse des résultats obtenus

La figure III.10 présente les distributions volumiques obtenues pour chacune des deux hypothèses. Comme pour les résultats de rayons de pore de la figure III.8, la courbe du $\mathrm{NR}_{0,4}$ semble être légèrement bimodale, puis les valeurs se concentrent vers de plus faibles longueurs de chaîne (rayons de pore) avec une séparation nette de deux pics. La similarité des résultats de la figure III.10(a) avec les courbes proposées par Candau (figure III.11 reproduite d'après [Candau 14a]) sont rassurants dans la mesure où l'hypothèse de déformation à extension égale est effectuée pour leur obtention. Afin de mieux évaluer les évolutions selon le degré de réticulation (quantité de soufre), la figure III.12 propose une interpolation rudimentaire des distributions massiques obtenues avec l'hypothèse de déformation à force égale entre 0,4 et 1,6 pcc, consistant simplement à interpoler linéairement entre les valeurs de $M_{\text{chaîne}}$

7. Une autre possibilité est de calculer les $((N_i^{\text{provi}})_{i\in I})$ à un facteur multiplicatif près noté α (égal à $\sqrt{\mathscr{N}}$), puis une fois les distributions $((V_i)_{i\in I})$ et $((P_i)_{i\in I})$ obtenues, trouver α tel que :

$$\alpha \sum_{i\in I} P_i N_i^{\text{provi}} = N_{\text{moy}} \tag{III.31}$$

avec N_{moy} les valeurs moyennes expérimentales. Ceci permet finalement de déduire $((N_i)_{i\in I})$, égal à $((\alpha N_i^{\text{provi}})_{i\in I})$. Le problème rencontré pour effectuer cela est que les données expérimentales, une fois converties de r_p en N, fournissent des points d'une distribution qui s'étend vers l'infini sans que l'on puisse déterminer où elle doit s'arrêter, et que les valeurs de N sont irrégulières (très espacées pour les grandes valeurs de N), rendant le calcul d'une moyenne très approximatif.

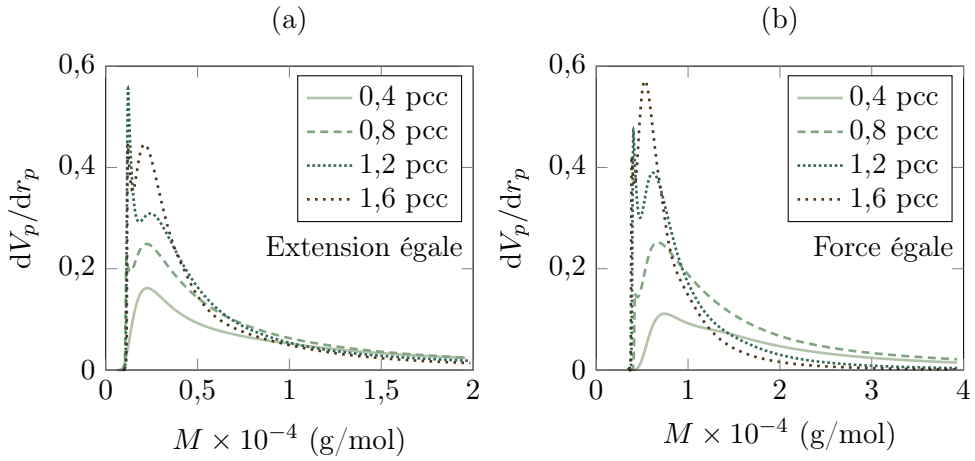


FIGURE III.10 – Distributions en volume obtenues pour les quatre courbes expérimentales de thermoporométrie pour les hypothèses de déformation à extension égale (a) et à force égale (b).

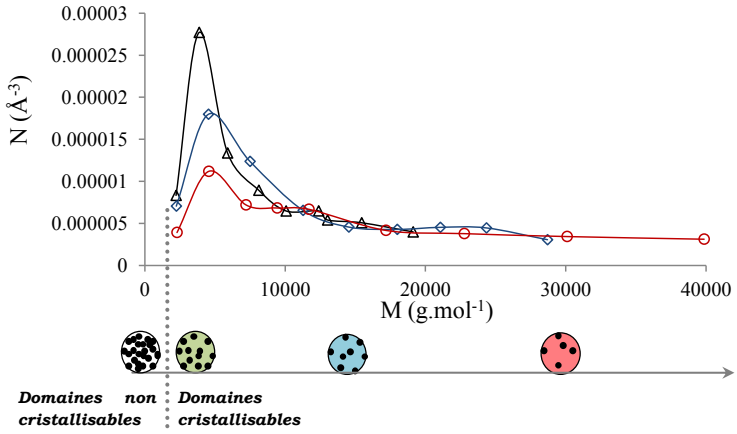


FIGURE III.11 – Distributions obtenues par Candau. « Distribution de la masse moléculaire des chaînes impliquées dans les différentes populations de cristallites pour différents matériaux : $NR_{0,8}$ (ronds), $NR_{1,2}$ (losanges) et $NR_{1,6}$ (triangles) ». D'après le chapitre 12 de [Candau 14a].

issues du même r_p. La figure III.12(a) représente quelques-unes des courbes (pour tous les 0,1 pcc de soufre) montrant l'évolution de la distribution et de ces pics, et est colorée sur la figure III.12(b) qui présente les mêmes courbes sous un autre angle, servant de légende aux couleurs utilisées sur la figure III.12(c) reprenant finalement les mêmes données mais mettant plus en évidence les masses molaires des pics. Sans trop s'attarder sur la pertinence de cette méthode [8], les résultats permettent dans une

8. Le principal problème observé est le traitement entre les deux pics aux faibles valeurs de r_p entre les courbes du $NR_{1,2}$ et du $NR_{1,6}$, car si le pic du $NR_{1,6}$ est à r_{pic}, $dV/dr(r_{pic}) = 0$. Une

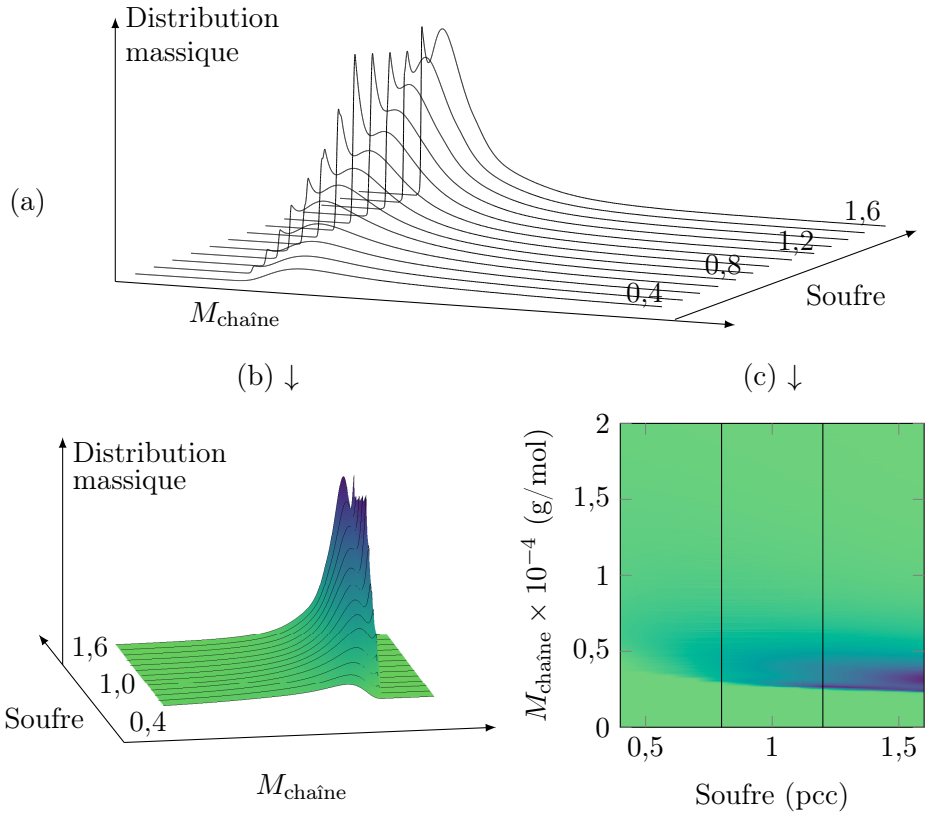


FIGURE III.12 – Vues de l'interpolation des distributions massiques obtenues à partir des quatre courbes expérimentales de thermoporométrie pour l'hypothèse de déformation à force égale.

première approche de visualiser une évolution approximative de la distribution. Nous y observons en effet l'apparition d'un premier pic marqué de sommet $M_{\text{chaîne}} \approx 8\,000$ g/mol (« pic II ») dès 0,4 pcc de soufre (l'apparition est davantage visible sur la figure III.10(b) qui montre un deuxième maximum autour de 14 000 g/mol qui semble être « effacé » par l'apparition du pic II), puis celle d'un deuxième pic (« pic I ») de sommet $M_{\text{chaîne}} \approx 3\,000$ g/mol autour de 0,8 pcc de soufre. De façon plus générale, ceci se traduit par une concentration de la distribution vers les faibles valeurs de masse molaire observable par la zone bleue, notamment entre 0,4 et 1 pcc de soufre, avec un fort ralentissement de l'évolution au-delà de 0,8 ou 1 pcc de soufre.

Dans le but de mettre ces évolutions en parallèle des masses molaires caractéristiques connues de la littérature, revenons un instant à la figure I.2 du chapitre de l'état de l'art, dont la figure III.13 reprend partiellement les données. Les valeurs expérimentales de masse molaire moyenne du réseau obtenues par Candau *et al.* [Candau 14a, Candau 16] y sont représentées en cercles (pleins pour les mesures par

interpolation moins élémentaire devrait permettre de relier les maximums des deux graphes.

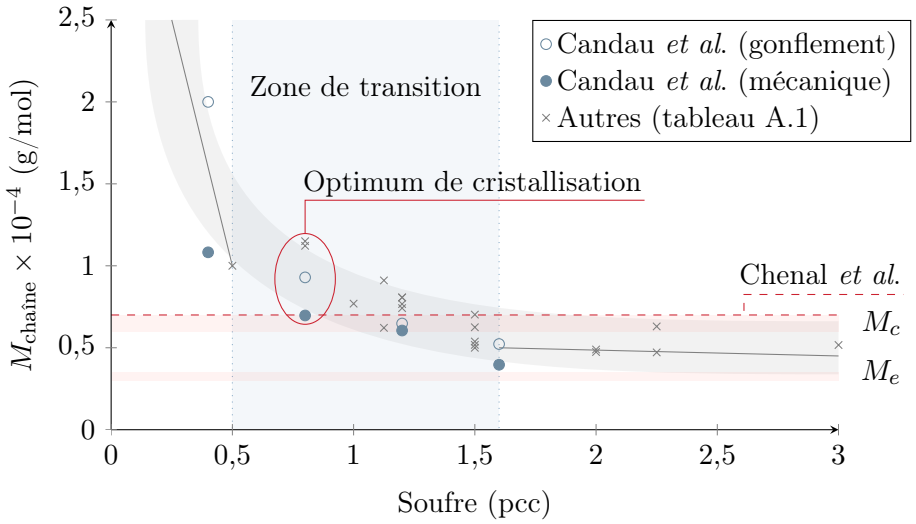


FIGURE III.13 – Tendance générale de l'évolution des degrés de réticulation (issus de la figure I.2) selon la quantité de soufre, découpée en trois zones. Sont indiquées les zones de masses molaires critiques (M_c) et d'enchevêtrements (M_e), ainsi que la masse molaire optimale de Chenal *et al.* [Chenal 07a].

essais mécaniques et vides pour ceux par essais de gonflement), tandis que les autres points sont grisés. La tendance globale peut être découpée en trois parties (séparées par des pointillés), une première où la diminution de masse molaire moyenne est rapide, une deuxième où elle ralentit, puis une troisième où elle peut être qualifiée d'asymptotique. De plus, nous avons indiqué en zones horizontales rouges les zones des valeurs de masses molaires critique M_c (entre 6 000 et 7 000 g/mol) et d'enchevêtrements M_e (3 000 à 3 500 g/mol) [9]. La ligne horizontale à $M_{\text{chaîne}} = 7\,000$ g/mol indique la valeur donnée par Chenal *et al.* [Chenal 07a] comme valeur moyenne optimale pour la cristallisation. Celle-ci correspond au $\text{NR}_{0,8}$, indiqué également comme le plus apte à cristalliser [Candau 14a]. La similarité de l'évolution des degrés moyens de réticulation de la figure III.13 (indiquée par la zone grisée) avec celle de la concentration de la distribution vers les faibles valeurs de masse molaire de la figure III.12(c) (zone bleue) nous incline à y reporter toutes ces grandeurs caractéristiques (figure III.14(a)), ainsi que sur les courbes de distribution massique des quatre échantillons (obtenues avec l'hypothèse de déformation à force égale) sur la figure III.14(b). Nous en relevons les points suivants.

– Pour le $\text{NR}_{0,4}$, le sommet de sa distribution se situe autour de M_c, et un deuxième maximum (davantage visible sur la distribution en volume III.10(b)) existe autour de $2M_c$.

9. Présentées à la page 27, M_c indique la masse molaire moyenne d'un réseau à laquelle est observée un changement de comportement rhéologique (d'où l'appellation « critique »), et M_e la masse molaire des sous-chaînes entre deux enchevêtrements, déduite par $M_e = M_c/2$.

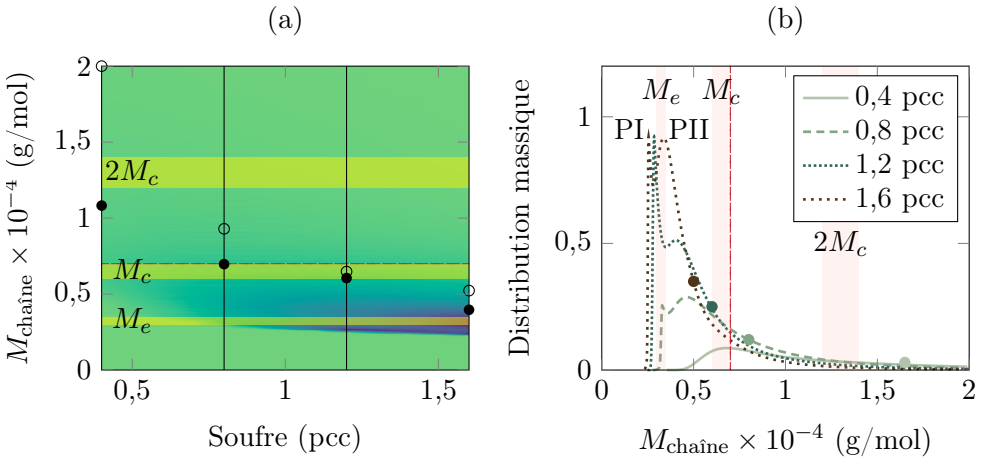


FIGURE III.14 – (a) Superposition des masses molaires caractéristiques et de la figure III.12(c), et (b) les mêmes grandeurs sur les quatre courbes de post-traitement de thermoporométrie (b). Les distributions sont celles massiques obtenues par l'hypothèse de déformation à force égale. Les cercles vides indiquent les valeurs de réticulation moyenne obtenues par Candau *et al.* [Candau 14a, Candau 16] par essais de gonflement, les cercles pleins par essais mécaniques.

- Le pic I (des plus faibles valeurs de longueur de chaîne) apparaît lorsque le degré de réticulation moyen du réseau atteint la masse molaire critique M_c.
- La valeur optimale de la cristallisation proposée par Chenal *et al.* [Chenal 07a] correspond approximativement au $\text{NR}_{0,8}$ (comme le dit Candau [Candau 14a]), et cette quantité de soufre semble précéder l'apparition du pic I.
- Entre le $\text{NR}_{0,8}$ et le $\text{NR}_{1,2}$, les chaînes tendent vers des longueurs comprises entre M_c et M_e.
- Entre le $\text{NR}_{1,2}$ et le $\text{NR}_{1,6}$, la quantité de chaînes autour du pic II se met à augmenter fortement par rapport au pic I.
- Les courbes interpolées portent à croire que le pic II tend à s'approcher du pic I de 1,2 à 1,6 pcc de soufre et que cette lente approche constitue un régime asymptotique.

2.2. Influence du degré de réticulation sur la distribution

À la lumière de ces observations, nous proposons ici un scénario de l'évolution de la matière pour des degrés de réticulation croissants. Soit tout d'abord l'ensemble des *contraintes topologiques* d'un réseau de chaînes, défini comme l'ensemble des points de réticulation et des enchevêtrements. Il est possible de calculer toutes les distances entre deux contraintes topologiques (non nécessairement successives) reliées par des chaînes. L'ensemble des distances reliant deux points de réticulation est appelé ici *réseau réticulé*, l'ensemble des distances reliant deux points d'enchevêtrement successifs *réseau I d'enchevêtrements*, et l'ensemble des distances égales au double de

celles du réseau serré (*i.e.* les distances reliant deux points d'enchevêtrement séparés par un troisième) *réseau II d'enchevêtrements*[10] (figure III.15). Il serait possible de

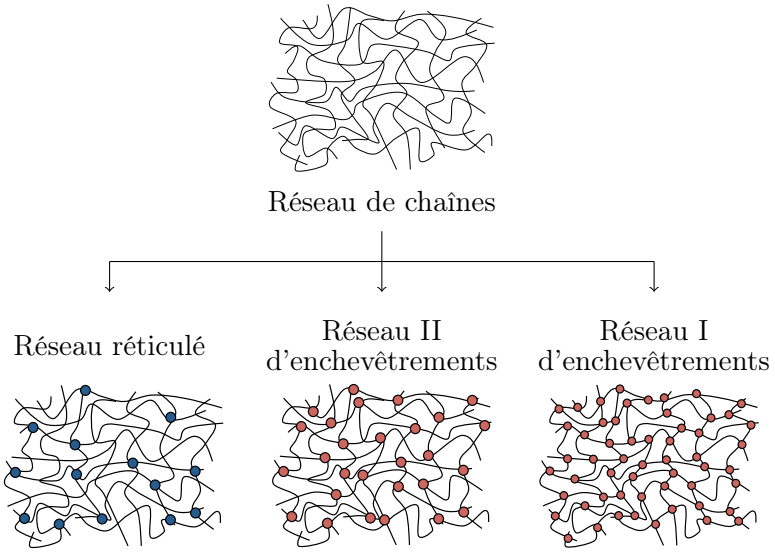


FIGURE III.15 – Décomposition du réseau de chaînes à différents niveaux.

continuer à définir des réseaux d'enchevêtrements de plus en plus lâches. Un réseau d'enchevêtrements est dit *activé* si certains de ses points appartiennent au réseau réticulé (*i.e.* si les points d'enchevêtrement agissent comme des ponts de réticulation) et *passif* sinon[11].

La figure III.16 illustre le scénario proposé. Les rectangles successifs sont différentes étapes de l'organisation de la matière lorsque le degré de réticulation augmente, et représentent en abscisse les longueurs de chaîne et en ordonnées leur quantité[12]. Sont également indiquées les valeurs de M_e, M_c et $2M_c$ par des lignes verticales. Les réseaux I et II d'enchevêtrements ainsi que le réseau réticulé y sont systématiquement dessinés (ces réseaux sont respectivement situés des plus faibles vers les plus grandes valeurs de $M_{\text{chaîne}}$, soit de gauche à droite). Les réseaux d'enchevêtrements désactivés sont représentés en ligne semi-tiretée verte, et tiretée rouge après activation. Le réseau réticulé reste en ligne continue bleue. Les pictogrammes à gauche des

10. Une distance qui peut être être divisée comme somme de distances plus courtes n'est pas exclue. Il s'agit en fait de considérer l'ensemble des distances créées par les contraintes topologiques et d'en définir des sous-ensembles.

11. Sous cette définition se cache la volonté de décrire le fait que plus un enchevêtrement est « coincé » entre des points de réticulation proches, plus il devient détectable (par les essais mécaniques ou de gonflement), et qu'il est sinon « fluctuant ».

12. Les hauteurs des courbes représentées sont données approximativement pour une meilleure visualisation, mais les sous-ensembles n'ayant pas une intersection nulle entre elles, la comparaison des hauteurs les unes par rapport aux autres n'a pas de sens ; la représentation de la courbe du réseau réticulé est, en ce sens, à voir indépendamment de celles des enchevêtrements.

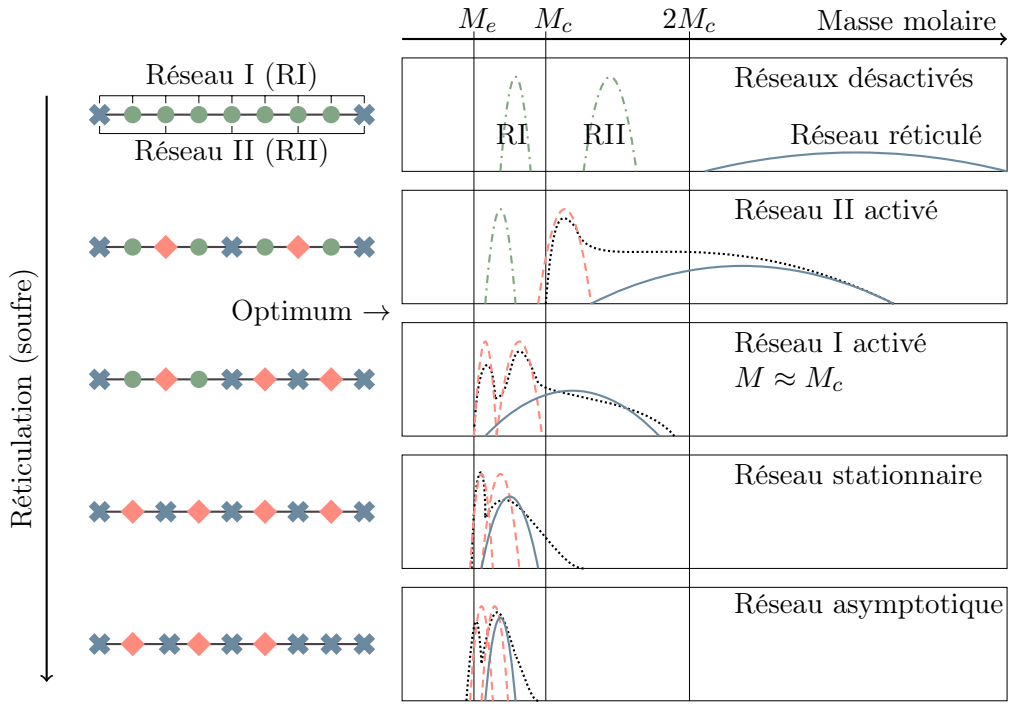


FIGURE III.16 – Scénario proposé d'évolution de l'organisation du réseau à des degrés de réticulation croissants (du haut vers le bas). Sont représentés le réseau réticulé (croix et ligne continue), les réseaux I et II, désactivés (cercles et ligne verte semi-tiretée) ou activés (losanges et ligne rouge tiretée), et la courbe observée par thermoporométrie (ligne pointillée).

rectangles représentent une chaîne et ses contraintes topologiques : les croix (bleues) sont les points de réticulation, les cercles (verts) les points d'enchevêtrement passifs, et les losanges (rouges) les points d'enchevêtrement actifs. Décrivons à présent chacune des étapes en les mettant notamment en parallèle avec les évolutions observées sur les figures III.14(a) et III.14(b) que nous cherchons à expliquer.

- À la première étape, à faible degré de réticulation, les deux réseaux d'enchevêtrements sont passifs car le réseau réticulé est très lâche ($M_{\text{chaîne}} > 2M_c$) [13].
- À l'étape suivante ($M_{\text{chaîne}} \approx 2M_c$), la courbe bleue du réseau réticulé atteint le réseau II d'enchevêtrements et l'active. Les réseaux d'enchevêtrements glissent petit à petit vers de plus faibles valeurs de masse molaire car le réseau devient plus serré par la réticulation.

13. À des degrés de réticulation plus faibles, le réseau bleu peut avoir des masses molaires beaucoup plus grandes que les proportions représentées sur la figure (cf. courbe de Tanaka *et al.* de la figure I.3). D'après la courbe de Steenbakkers *et al.* (figure I.4), les chaînes pour lesquelles les longueurs entre deux points d'enchevêtrement commencent à décroître de façon plus marquée sont de longueur comprise entre $4M_c$ et $10M_c$ (bien qu'il soit difficile d'estimer une zone précise où la diminution est plus marquée).

- Au stade suivant, les réseaux se resserrent davantage et le réseau I est activé ($M_e < M < M_c$).
- Dans la quatrième situation, le réseau réticulé « consume » entièrement les points du réseau II : les changements sont peu visibles et le régime peut être qualifié de stationnaire.
- Ceci nous amène à la dernière étape où le réseau réticulé consume petit à petit les points restant du réseau I : il s'agit de la partie asymptotique de la courbe III.13 ($M_{\text{chaîne}} \to M_e$).

En pointillés noirs sont schématisées les courbes approximatives observées par la thermoporométrie (à comparer à celles de la figure III.14(b)), en faisant l'hypothèse que cette méthode de mesure perçoit uniquement les réseaux actifs. Si la méthode par essai mécanique prend davantage en compte les réseaux statiquement inactifs que pour la thermoporométrie, le scénario proposé explique bien les différences de résultats obtenus de masse molaire moyenne par les deux méthodes (figure III.13). Pour finir, le degré optimal de réticulation pour la cristallisation indiquée par Chenal *et al.* [Chenal 07a] est la zone précédant l'activation du réseau I : le réseau est à son meilleur équilibre dans la compétition entre le nombre de chaînes actives (permettant que les chaînes soient davantage déformées) et l'espace autorisé (pour la liberté de mobilité des chaînes et pour la place autorisée à la formation de cristallites).

Conclusion

L'inhomogénéité de la matière se traduit par une distribution de longueurs de chaîne, dont l'évolution selon le degré de réticulation semble fortement liée aux enchevêtrements et aux grandeurs associées d'après les résultats du post-traitement de données de thermoporométrie. Bien que le scénario proposé permette de mieux cerner les mécanismes en jeu aux différents taux de réticulation et d'expliquer l'existence d'un degré optimal de cristallisation, il n'offre pas de distribution de longueurs de chaîne et d'enchevêtrement simple d'utilisation pour un modèle. Elles sont pourtant nécessaires à l'élaboration d'une chaîne représentative pour le modèle *full-network* puisque des chaînes de longueurs différentes y sont prises en compte. Chacune de ces chaînes est modélisée classiquement comme une chaîne idéale libre, et, dans la chaîne représentative, y sont déformées à force égale. Elles peuvent par ailleurs être partiellement cristallisées mais la cristallisation n'est, à ce stade, pas encore prise en compte : les deux chapitres suivants abordent successivement les aspects thermodynamiques de la cristallisation et de la fusion, puis la prise en compte de l'hétérogénéité due à la présence des deux phases cristalline et amorphe.

Chapitre IV

Thermodynamique de cristallisation et de fusion

Introduction

Ce chapitre aborde les aspects thermodynamiques du modèle en adaptant les théories classiques de cristallisation et de fusion à un matériau réticulé déformé. La première section concerne la cristallisation et s'intéresse tout d'abord à quelques caractéristiques de la cristallisation sous tension qui serviront d'hypothèses pour le modèle, puis sur la théorie classique de germination, adaptée à la géométrie de germe considérée ici. Les valeurs des énergies d'interface sont ensuite discutées, avant de proposer des critères de cristallisation dans un réseau enchevêtré. La taille finale après croissance de cristallites ainsi formées est finalement établie. La deuxième section décrit les formulations liées à la fusion des cristallites. Après avoir rapidement rappelé la théorie classique, les expressions des températures de fusion sont explicitées, avant d'en voir les équivalences avec la déformation du matériau. Les conditions de cristallisation et de fusion sont finalement résumées et appliquées au réseau inhomogène du présent modèle.

Le contenu des sections 1.1 et 1.3 se trouvent également dans l'article de la référence [Gros 15], où sont également précisés les procédures expérimentales, les rappels théoriques et une discussion finale non présentée ici. Cet article est le fruit du travail initié lors d'un séjour d'un mois effectué à l'Institute of Chemical Research de l'université de Kyoto dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Tosaka.

1. Cristallisation dans un réseau homogène

1.1. Cinétique de cristallisation sous tension

Voici pour commencer, quelques résultats expérimentaux [1] permettant de justifier la prise en compte de la germination pour l'étude de la cristallisation sous tension. La cristallisation induite par la déformation de trois matériaux contenant des quantités de soufre différentes est observée par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD). Les procédures expérimentales sont précisées dans la référence [Gros 15]. Le tableau IV.1 indique les noms des matériaux testés, leur quantité de soufre et leur

1. Ces expériences n'ont pas été effectuées dans le cadre de ma thèse et les données ont été fournies par le professeur Tosaka. La procédure expérimentale est précisée en annexe B.

Échantillons	Soufre (pcc)	Densité de chaînes (m^{-3})
NR-S1.125	1.125	5.03×10^{25}
NR-S2.25	2.25	8.41×10^{25}
NR-S4.5	4.5	12.5×10^{25}

TABLE IV.1 – Noms, quantités de soufre et densités de chaînes actives des échantillons.

densité de chaînes actives, ces dernières étant obtenues de façon classique à partir des essais de traction de la figure IV.2 (vitesse de déformation de 25 mm/min).

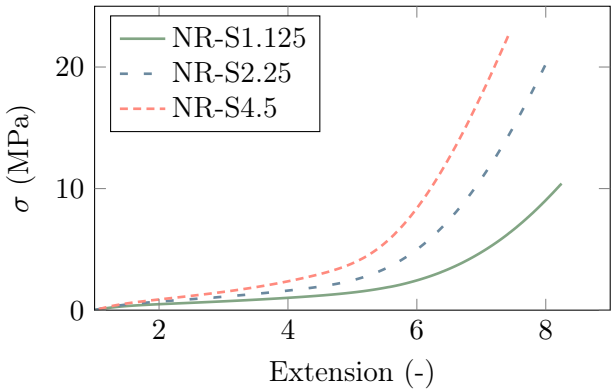


FIGURE IV.2 – Courbe de contrainte-déformation (σ-λ) pour les trois degrés de réticulation testés.

Les figures IV.3 et IV.4 présentent les résultats d'observation par WAXD des

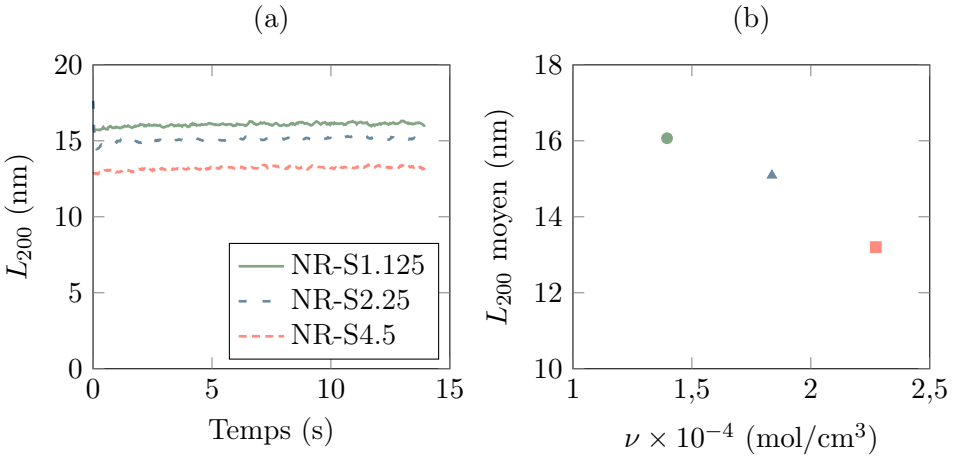


FIGURE IV.3 – Résultats de WAXD de cristallisation sous tension [Gros 15] : (a) évolution de la taille de cristallite L_{200} dans le temps, et (b) relation entre la taille moyenne de cristallite et la densité de chaînes ν.

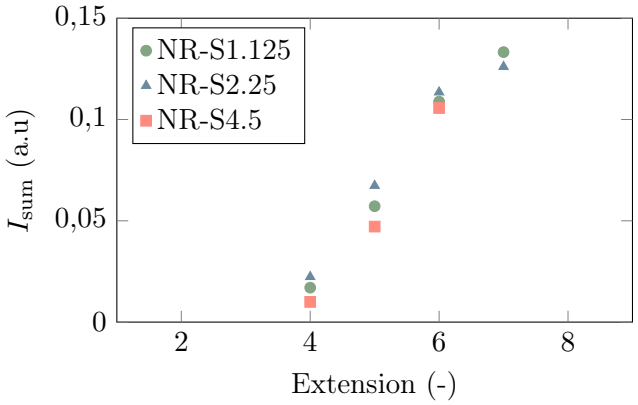


FIGURE IV.4 – Résultats de WAXD de cristallisation sous tension [Gros 15] : relation entre l'indicateur de taux de cristallisation I_{sum} et de l'extension.

échantillons à une extension donnée après une déformation rapide (vitesse de déformation de 1 000 mm/min) et 14 secondes de relaxation. D'après les figures IV.3(a) et IV.3(b), les dimensions de cristallite varient très peu dans le temps pour une extension conservée constante, et les tailles moyennes diminuent lorsque la densité de réticulation augmente. Ces observations permettent de faire l'hypothèse qu'un germe se formant dans le matériau atteint très rapidement sa taille maximale, celle-ci étant limitée par l'espace disponible entre les contraintes topologiques (points de réticulation et enchevêtrements) : le taux de cristallisation peut donc être supposé proportionnel au taux de germination. De plus, son indicateur I_{sum} [Gros 15], tracé en fonction de l'extension sur la figure IV.4, montre qu'il dépend peu de la densité de réticulation (les évolutions de I_{sum} sont similaires pour les trois matériaux considérés) dans les domaines de déformation et de vitesse de déformation étudiés, et que la relation entre le taux de cristallisation et l'extension y est linéaire. Ces observations expérimentales (déjà faites par Tosaka *et al.* [Tosaka 12]) permettent finalement de supposer que la relation entre le taux de germination et l'extension est linéaire dans ces domaines.

Ces observations nous encouragent à nous intéresser à l'utilisation de la théorie de germination, développée dans la section suivante, dans la modélisation de la cristallisation sous tension.

1.2. Théorie de germination

Nous présentons dans cette section la théorie classique de germination homogène – fortement liée à la cristallisation comme indiqué précédemment – de façon très générale. Elle ne fait nulle part explicitement mention de la question de la morphologie des cristallites, qui fera l'objet de la section suivante. La première partie la plus classique est détaillée dans tout ouvrage de cristallisation de polymères ; ceux de Mandelkern [Mandelkern 02, Mandelkern 04] ou Hoffman *et al.* [Hoffman 76] par exemple. La

généralisation à une géométrie parallélépipédique quelconque de la deuxième partie, bien qu'assez classique, permet de démontrer une proportionnalité (connue) qui nous intéresse. La prise en compte explicite de la déformation dans l'entropie, moins souvent traitée dans les ouvrages et détaillée dans une troisième partie, est initiée par Flory dans son modèle de cristallisation sous tension [Flory 47].

Théorie classique de germination homogène

Lorsqu'un germe se forme par fluctuation de chaînes dans un matériau amorphe homogène, sa taille détermine son devenir : le germe se dissout s'il est trop petit ou poursuit sa croissance s'il est suffisamment grand. Cette condition de taille s'exprime au travers de l'expression de la variation d'énergie libre de Gibbs (encore appelée enthalpie libre) associée à la transformation de phase (fusion d'une cristallite) : par convention, la transformation vers une phase amorphe est favorisée si la variation est positive, et à l'inverse, le processus de cristallisation est favorable si elle est négative. Cette variation d'énergie pour un germe cristallin dans un matériau homogène (sans impureté) s'écrit :

$$\Delta G = A\gamma - V\Delta G_f \tag{IV.1}$$

avec A l'aire de l'interface amorphe/germe, γ l'énergie libre d'interface associée, V le volume de la cristallite et ΔG_f l'enthalpie libre « volumique » de fusion de la phase cristalline (l'indice f est choisi pour désigner à la fusion). Le premier terme $A\gamma$, surfacique, est positif et s'oppose à la création du germe en augmentant ΔG. Le second terme, volumique, prend en considération la réduction d'énergie libre pour un volume de matériau transformé depuis l'amorphe vers une phase cristalline et constitue, à condition que $-\Delta G_f < 0$, la force motrice de création du germe (figure IV.5(a)). Ces deux contributions à l'énergie de fusion, l'une défavorable à la

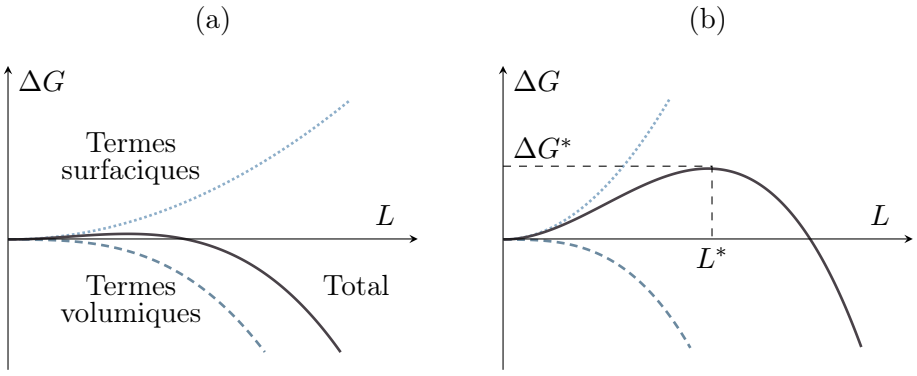


FIGURE IV.5 – (a) Compétition entre les termes surfaciques et volumiques de l'enthalpie libre associée à la fusion d'un germe, et (b) barrière d'énergie en résultant.

cristallisation (création de surfaces) et l'autre favorable sous certaines conditions, déterminent l'existence et la stabilité du germe.

Cette théorie de germination *homogène* ne prend pas en compte la présence d'hétérogénéités dans le matériau (impuretés, cristaux ou autre phase) constituant des interfaces sur lesquelles pourraient se greffer les germes. L'existence de ces interfaces a pour effet une diminution de l'enthalpie libre, prise en compte dans le cadre de la théorie de germination dite *hétérogène*. Elle n'est pas étudiée ici mais serait intéressante à considérer pour expliquer la différence de comportement de cristallisation entre le caoutchouc naturel (contenant des impuretés naturelles) et le polyisoprène synthétique, connu pour moins cristalliser.

Il est à présent nécessaire de définir une géométrie de germe pour expliciter l'expression de ΔG. Pour une gouttelette liquide dans du gaz par exemple, la géométrie de la phase créée est sphérique, γ peut être considéré constant sur toute l'interface et le terme $A\gamma$ est facile à calculer. Pour un germe d'un matériau polymère en revanche, les énergies d'interface varient en fonction des surfaces considérées (latérales ou normales aux chaînes) – le repliement des chaînes requiert notamment plus d'énergie. Considérons donc un germe parallélépipédique, de dimensions L_1, L_2 et L_3 avec L_1 la taille dans la direction des chaînes (*hauteur* du germe ou de la cristallite). Nous choisissons dans un premier temps $L_2 = L_3$. L'enthalpie libre s'écrit alors :

$$\Delta G = 2(L_2 + L_3)L_1\gamma_l + 2L_2L_3\gamma_e - L_1L_2L_3\Delta G_f \tag{IV.2}$$

avec γ_l l'énergie libre des surfaces latérales (généralement notée γ dans la littérature), γ_e celle des surfaces normales à la direction des chaînes (*end surfaces* en anglais). L'expression de ΔG_f, ne dépendant ici que du matériau et non des dimensions du germe, sera explicitée plus loin (p.89). À faible vitesse de déformation, les cristallites apparaissent lorsqu'elles franchissent la barrière énergétique due à la compétition des termes surfaciques et volumiques (figure IV.5(b)). Cette barrière, atteinte aux tailles dites *critiques* et notées L_1^*, L_2^* et L_3^*, est calculée à l'aide des dérivées partielles, définies sur $\mathbb{R}$, qui doivent être simultanément nulles par rapport à ces variables :

$$\forall k \in \{1,2,3\}, \quad \left.\frac{\partial \Delta G}{\partial L_k}\right|_{L_k = L_k^*} = 0\,. \tag{IV.3}$$

La résolution du système d'équations mène aux expressions des tailles critiques suivantes :

$$\begin{cases} L_1^* = \dfrac{4\gamma_e}{\Delta G_f} \\ L_2^* = L_3^* = \dfrac{\gamma_l}{\gamma_e} L_1^* = \dfrac{4\gamma_l}{\Delta G_f}\,. \end{cases} \tag{IV.4}$$

Les énergies d'interface étant positives, il est clair que ΔG_f doit être strictement positif pour que ces tailles soient à la fois définies et physiquement acceptables. L'expression de la barrière énergétique à franchir est finalement :

$$\Delta G^* = \frac{32\gamma_l^2\gamma_e}{\Delta G_f^2}\,. \tag{IV.5}$$

Généralisation à une géométrie parallélépipédique quelconque

Sachant par les résultats expérimentaux que $L_2 \neq L_3$, nous proposons ici de ne plus effectuer l'hypothèse d'égalité et de considérer un parallélépipède aux dimensions L_1, L_2, L_3 indépendantes les unes des autres (L_1 est toujours la dimension dans l'axe des chaînes). Nous avons alors :

$$\Delta G = 2L_2L_3\gamma_1 + 2L_1L_3\gamma_2 + 2L_1L_2\gamma_3 - L_1L_2L_3\Delta G_f \tag{IV.6}$$

avec γ_k l'énergie d'interface associée à la surface normale à la direction k ($k \in \{1,2,3\}$). Du calcul des dérivées par rapport à L_1, L_2 et L_3 et de la recherche des points auquels elles s'annulent simultanément (de façon similaire à la section précédente) résulte le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} 2L_2^*\gamma_3 + 2L_3^*\gamma_2 - L_2^*L_3^*\Delta G_f = 0 \\ 2L_1^*\gamma_3 + 2L_3^*\gamma_1 - L_1^*L_3^*\Delta G_f = 0 \\ 2L_1^*\gamma_2 + 2L_2^*\gamma_1 - L_1^*L_2^*\Delta G_f = 0 \end{cases} . \tag{IV.7}$$

En supposant que L_1^*, L_2^* et L_3^* sont non nuls (sans quoi le germe est inexistant), nous obtenons un système équivalent :

$$\begin{cases} \dfrac{\gamma_1}{L_1^*} + \dfrac{\gamma_2}{L_2^*} = \dfrac{\Delta G_f}{2} \\ \dfrac{\gamma_1}{L_1^*} + \dfrac{\gamma_3}{L_3^*} = \dfrac{\Delta G_f}{2} \\ \dfrac{\gamma_2}{L_2^*} + \dfrac{\gamma_3}{L_3^*} = \dfrac{\Delta G_f}{2} \end{cases} \tag{IV.8}$$

qui fournit :

$$\frac{\gamma_1}{L_1^*} = \frac{\gamma_2}{L_2^*} = \frac{\gamma_3}{L_3^*} = \frac{\Delta G_f}{4} . \tag{IV.9}$$

Si la résolution du système du paragraphe précédent fournissait de façon intuitive la proportionnalité des tailles avec les énergies d'interface qui leur sont normales, elle est ici clairement mise en évidence. Cette proportionnalité est en fait stipulée par le théorème de Gibbs-Wulff [Wulff 01]. Cela implique également que si les énergies d'interface sont données, les ratios des tailles entre elles restent inchangées quelles que soient les déformations et les températures (si L_2^* et L_3^* sont deux fois plus petites que L_1^* dans une certaine condition, elles le seront systématiquement), et que ce ratio est égal à celui des énergies d'interface ($\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = L_1^* : L_2^* : L_3^*$). Il en résulte qu'une fois les énergies d'interface fixées, une seule des trois dimensions est à calculer pour que le reste en découle.

Par résolution du système, nous obtenons les expressions des tailles critiques :

$$L_1^* = \frac{4\gamma_1}{\Delta G_f} , \quad L_2^* = \frac{4\gamma_2}{\Delta G_f} \quad \text{et} \quad L_3^* = \frac{4\gamma_3}{\Delta G_f}$$
$$\left(\text{soit} \quad L_k^* = \frac{4\gamma_k}{\Delta G_f} \quad \text{pour} \quad k \in \{1,2,3\} \right) . \tag{IV.10}$$

qui restent parfaitement en accord avec les résultats de la section précédente. Si L_1^* est pris comme référence, avec γ_1, γ_2 et γ_3 connus, nous avons :

$$L_1^* = \frac{4\gamma_1}{\Delta G_f}\,, \quad L_2^* = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} L_1^* \quad \text{et} \quad L_3^* = \frac{\gamma_3}{\gamma_1} L_1^*\,. \tag{IV.11}$$

L'expression de la barrière énergétique à franchir est finalement :

$$\Delta G^* = \frac{32\gamma_1\gamma_2\gamma_3}{\Delta G_f^2}\,. \tag{IV.12}$$

Expression de ΔG_f

L'enthalpie libre de fusion de la phase cristalline ΔG_f représente la différence entre l'enthalpie libre de la phase cristalline et de l'amorphe par unité de volume de phase cristalline. Elle est définie comme suit :

$$\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S \tag{IV.13}$$

avec T la température, ΔH et ΔS les changements d'enthalpie et d'entropie durant la transformation. L'enthalpie de fusion, supposée indépendante de la déformation et des longueurs de chaîne, sera notée ΔH_f. La variation d'entropie doit quant à elle inclure celles dues à la cristallisation et à la déformation des chaînes. En effet, lorsqu'une chaîne est étirée, son entropie diminue (par perte de nombre de configurations possibles dans l'espace, en revenant à la définition de l'entropie de la chaîne) ; la figure IV.6 schématise les conventions de signe et l'effet favorable de la déformation

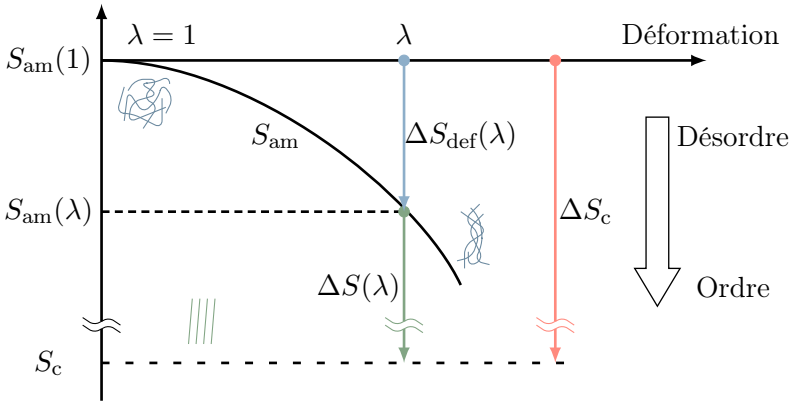


FIGURE IV.6 – Changement d'entropie selon l'extension λ.

sur le changement de phase. Nous avons donc :

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\left(\Delta S_f + \Delta S_{\mathrm{def}}(N,\lambda)\right) \tag{IV.14}$$

avec ΔS_f l'entropie de fusion d'un matériau non déformé et ΔS_{def} la variation d'entropie associée au passage de l'état non déformé à l'état déformé d'extension λ

pour un matériau constitué de N-chaînes ($\Delta S_{\text{def}}(N,\lambda) = S(N,\lambda) - S(N,1)$). Par définition,

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f^0} \tag{IV.15}$$

avec T_f^0 la température de fusion d'un cristal parfait infini pour un matériau non déformé, d'où :

$$\Delta G_f = \frac{T_f^0 - T}{T_f^0}\Delta H_f - T\Delta S_{\text{def}}(\lambda) = \left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right)\Delta H_f - T\Delta S_{\text{def}}(N,\lambda) \tag{IV.16}$$

où ΔS_{def}, dépendant du réseau et ainsi de la longueur des chaînes, de la densité de chaînes et de l'extension, peut être exprimée à partir d'un modèle statistique de chaînes. L'expression de ΔG_f incorporée dans celles des tailles critiques (IV.10) et (IV.11) aboutit finalement à :

$$\begin{cases} L_1^* = \dfrac{4\gamma_1}{\left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right)\Delta H_f - T\Delta S_{\text{def}}(N,\lambda)} \\ L_2^* = \dfrac{4\gamma_2}{\left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right)\Delta H_f - T\Delta S_{\text{def}}(N,\lambda)} = \dfrac{\gamma_2}{\gamma_1}L_1^* \\ L_3^* = \dfrac{4\gamma_3}{\left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right)\Delta H_f - T\Delta S_{\text{def}}(N,\lambda)} = \dfrac{\gamma_3}{\gamma_1}L_1^* \end{cases} . \tag{IV.17}$$

Il est important de garder à l'esprit que ces expressions ne sont définies et physiquement acceptables que si le dénominateur $\Delta G_f(N,\lambda,T)$ est strictement positif. La figure IV.7 donne l'allure de ces tailles critiques en fonction de l'extension, et

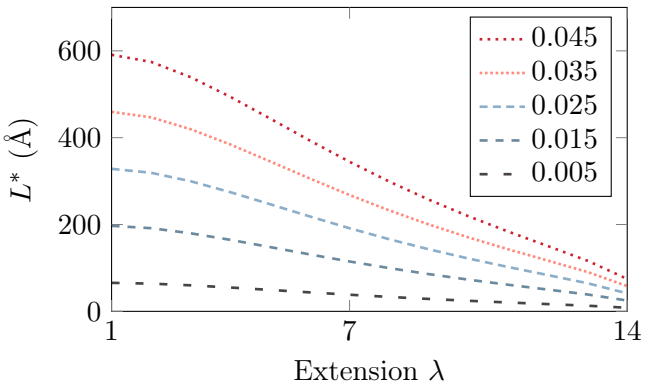


FIGURE IV.7 – Influence de l'extension λ et des énergies d'interface γ sur les tailles critiques (calculées avec les paramètres $N = 200$, $T = 20\ ^\circ\text{C}$. γ varie de 0,005 à 0,035 J/m^3.

l'observation de la forte influence des valeurs de γ sur la taille critique souligne à nouveau l'importance du choix de ces valeurs d'énergies d'interface.

Par ailleurs, des valeurs numériques de ΔS_{def} peuvent également être déduites d'une courbe expérimentale de traction. En effet, d'après le premier principe de la thermodynamique pour une transformation réversible, l'énergie interne $\mathrm{d}U$ du système s'écrit :

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W = T\mathrm{d}S + \mathrm{d}W \tag{IV.18}$$

avec $\mathrm{d}Q$ la chaleur absorbée par le système et $\mathrm{d}W$ le travail des forces externes. L'énergie libre (énergie de Helmholtz) $\mathrm{d}A$ pour un système en équilibre subissant une déformation élastique est :

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \tag{IV.19}$$

d'où, en combinant ces deux équations et avec une hypothèse de transformation isochore :

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}W = f\mathrm{d}\lambda \tag{IV.20}$$

avec f l'effort de traction, qui s'exprime alors de la façon suivante [Treloar 75] :

$$f = \left(\frac{\partial W}{\partial \lambda}\right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_T . \tag{IV.21}$$

En effectuant de plus l'hypothèse que la déformation, à température constante, s'accompagne d'une diminution d'entropie en laissant l'énergie interne invariante, l'entropie s'avère être une primitive de f à un facteur $-1/T$ près, soit que ΔS_{def} peut être calculée par intégration de f :

$$\Delta S_{\text{def}}(\lambda) = S(\lambda) - S(1) = -\frac{1}{T}\int_1^{\lambda} f(x)\mathrm{d}x\,. \tag{IV.22}$$

L'entropie due à la déformation pour un matériau donné peut donc être également calculée numériquement par la connaissance de la courbe de contrainte-déformation issue d'un essai de traction uniaxiale. Cela s'applique en principe uniquement à la portion de courbe où la cristallisation n'a pas lieu.

1.3. Énergies d'interface et morphologie des cristallites

La théorie de germination présentée jusqu'ici s'appliquait sans discrimination à des germes à chaînes étirées ou repliées. Nous allons voir dans cette section que le problème de la morphologie des germes intervient dans le choix des valeurs numériques des énergies d'interface. La nécessité de se pencher sur la question est démontrée au travers d'une comparaison entre la théorie présentée précédemment et des résultats expérimentaux de taux de cristallisation.

Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux de taux de germination

Le taux de germination primaire (que nous supposons ici proportionnel au taux de cristallisation d'après la section 1.1) s'exprime de la façon suivante [Turnbull 49] :

$$I_{\text{sum}} = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \tag{IV.23}$$

avec I_0 une constante, soit d'après l'équation (IV.5) :

$$I_{\text{sum}} = I_0 \exp\left(-\frac{32\gamma_l^2\gamma_e}{kT\Delta G_f^2}\right) \tag{IV.24}$$

avec les mêmes hypothèses de géométrie. Les courbes de contrainte-déformation permettent de calculer ΔG_f (équations (IV.16) et (IV.22)) et l'estimation numérique de cette expression de I_{sum} devrait reproduire les courbes expérimentales de la figure IV.4. La figure IV.8(a) représente donc ces courbes théoriques du taux de germination, au facteur constant I_0 près, calculées à partir des valeurs usuelles trouvées dans la littérature et listées dans le tableau IV.9. Nous pouvons observer que l'augmen-

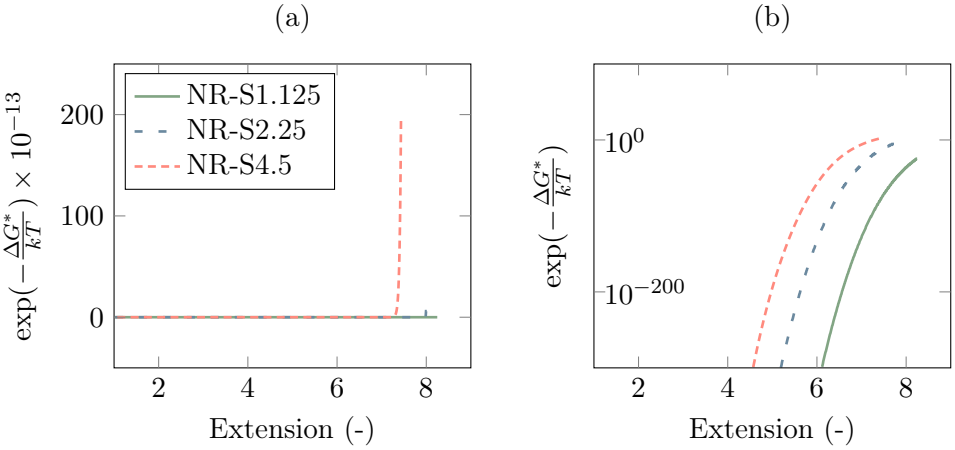


FIGURE IV.8 – Influence de l'extension sur le taux de cristallisation tracée : (a) sur une échelle naturelle et (b) sur une échelle semi-logarithmique.

	Symbole	Valeur	Référence
Constante de Boltzmann	k	1.38×10^{-23} J/K	–
Température	T	302 K	–
Température de fusion à l'équilibre	T_f^0	309 K	[Kawahara 04]
Enthalpie de fusion	ΔH_f	5.99×10^7 J/m^3	[Roberts 55]
Énergie libre d'interface latérale	γ_l	0.013 J/m^2	[Kawahara 04]
Énergie libre d'interface normale	γ_e	0.024 J/m^2	[Kawahara 04]

TABLE IV.9 – Constantes de la littérature pour le calcul de I_{sum}.

tation de l'extension induit une variation drastique de $\exp(-\Delta G^*/kT) = I_{\text{sum}}/I_0$. Les mêmes données sont tracées en échelle semi-logarithmique sur la figure IV.8(b) : la très forte influence de l'extension y est toujours observable, ainsi qu'une dépendance à la densité de réticulation, en désaccord avec les résultats expérimentaux de

la figure IV.4. Ces discordances sont trop importantes pour être uniquement attribuées aux approximations de proportionnalité entre taux de cristallisation et taux de germination.

Afin de mieux en saisir les causes, étudions l'influence de l'extension λ sur ΔG^* : celle-ci, calculée avec les valeurs du tableau IV.9, est indiquée sur la figure IV.10. Nous y observons sans surprise que ΔG^* décroît avec la déformation. Cependant,

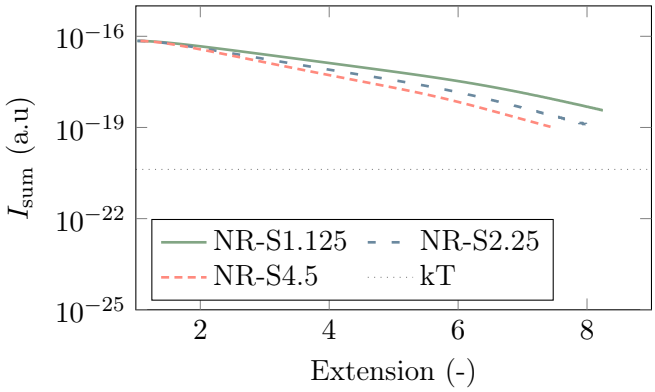


FIGURE IV.10 – Enthalpie libre critique ΔG^* en fonction de l'extension sur une échelle logarithmique avec les valeurs de la littérature (table IV.9). La ligne horizontale pointillée indique la valeur de kT.

même à $\lambda = 8$ (extension à laquelle certains échantillons peuvent avoir rompu), la valeur absolue de ΔG^* reste bien plus grande que celle de kT, de 3 ordres de grandeur ou plus, impliquant une très grande variation du terme $\Delta G^*/kT$ dans la fonction exponentielle (de 25 à 2×10^4 environ). Par conséquent, il est nécessaire de considérer d'autres causes possibles de diminution de ΔG^* que l'extension, qui permettraient d'être en meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

D'après l'équation (IV.5), ΔG^* est déterminée par l'enthalpie libre de fusion ΔG_f et les énergies d'interface γ_l et γ_e : l'effet de la déformation étant déjà pris en compte dans le calcul de ΔG_f, cela nous conduit à revoir les valeurs d'énergies d'interface utilisées. Changer ces valeurs implique de supposer que la morphologie des germes diffère de celle de type « chaînes repliées » implicitement considérées jusqu'à présent : dans le cas de la cristallisation sous tension où les chaînes amorphes sont déjà orientées, nous pouvons raisonnablement supposer que la structure est celle de germes à chaînes étirées et sans repliement. Cette morphologie est également celle utilisée par Flory dans ses modèles [Flory 47] et le traitement théorique de germination décrit dans les sections précédentes reste identique.

Estimation des énergies d'interface de germes à chaînes étirées

Intuitivement, les germes à chaînes étirées doivent avoir une énergie d'interface γ_e (relative aux surfaces normales à la direction des chaînes dans le germe) moindre par rapport à celle des germes à chaînes repliées puisque l'énergie associée au repliement

des chaînes est inexistante. Dans le cas du polyéthylène (PE), la valeur théorique de γ_e est estimée à 0,009 J/m^3 [Hoffman 61], représentant seulement 1/10 de celle du germe à chaînes repliées correspondant (0,09 J/m^3) [Hoffman 97]. De plus, Yamazaki *et al.* [Yamazaki 05] proposent, dans du PE et du polypropylène isotactique (iPP) amorphes orientés, des valeurs de γ_e plus faibles pour les germes à chaînes étirées que pour les germes à chaînes repliées. Lu *et al.* [Lu 14] montrent également que la diminution du nombre de repliements dans le germe implique une énergie d'interface γ_e moindre, et Coppola *et al.* [Coppola 01] calculent une réduction d'enthalpie libre induite par orientation des chaînes par écoulement. Les germes sont pareillement entourés de chaînes amorphes orientées dans le cas qui nous intéresse, et la diminution d'enthalpie libre peut ainsi être attribuée à un γ_l plus faible. Une diminution de γ_l étant aussi confirmée par l'étude de Yamazaki *et al.* sur du iPP et PE [Yamazaki 05], ces éléments nous encouragent à prendre en considération l'incorporation de l'effet de l'orientation des chaînes dans l'équation (IV.24) par une diminution des énergies d'interface γ_l et γ_e dans le cas de germes à chaînes étirées.

	NR-S1.125	NR-S2.25	NR-S4.5
$(\gamma_l^2\gamma_e)_{\text{étirées}}$ $((\text{J/m}^2)^3)$	$2{,}67 \times 10^{-9}$	$3{,}62 \times 10^{-9}$	$9{,}84 \times 10^{-9}$
$(\gamma_l^2\gamma_e)_{\text{étirées}}/(\gamma_l^2\gamma_e)_{\text{repliées}}$	1/1 519	1/1 120	1/412

TABLE IV.12 – Valeurs ajustées de $\gamma_l^2\gamma_e$ pour des germes à chaînes étirées et ratios avec la valeur pour des germes à chaînes repliées pour les trois degrés de réticulation de NR.

Cependant, les valeurs numériques de ces dernières sont malheureusement inconnues à ce jour. Nous proposons donc ici d'estimer le produit $\gamma_l^2\gamma_e$ à partir des taux de cristallisation expérimentaux (supposées propotionnels aux taux de germination) en ajustant sa valeur, supposée constante durant l'expérience pour chaque échantillon, dans l'équation (IV.24) pour retrouver les courbes expérimentales. Les résultats de ces ajustements sont indiqués sur la figure IV.11 et les valeurs estimées de $\gamma_l^2\gamma_e$ correspondantes dans le tableau IV.12. Comparées à la valeur de $4{,}056 \times 10^{-6}$ $(\text{J/m}^2)^3$ pour un germe à chaînes repliées (d'après le tableau IV.9), les valeurs obtenues sont environ 400 à 1 500 fois plus faibles et dépendent des densités de réticulation. Ces ratios sont du même ordre de grandeur que ceux indiqués pour du iPP et du PE par Yamazaki *et al.* [Yamazaki 05] et nous en concluons que les germes formés lors de la cristallisation sous tension sont préférentiellement de type « chaînes étirées ». Les différences de degré d'orientation des chaînes amorphes dans lesquelles se forment les germes peuvent expliquer les variations de $\gamma_l^2\gamma_e$ dans le tableau IV.12.

La figure IV.13 reprend à présent les courbes de la figure IV.10, auxquelles sont ajoutées celles des ΔG^* calculées avec les nouvelles valeurs de $\gamma_l^2\gamma_e$ (tableau IV.12). La diminution du produit $\gamma_l^2\gamma_e$ implique une diminution de ΔG^* de deux ou trois ordres de grandeur, tandis que la variation d'entropie entre les états non déformé et déformé à $\lambda = 4$ (où la cristallisation débute [Tosaka 04b, Tosaka 04a, Trabelsi 03,

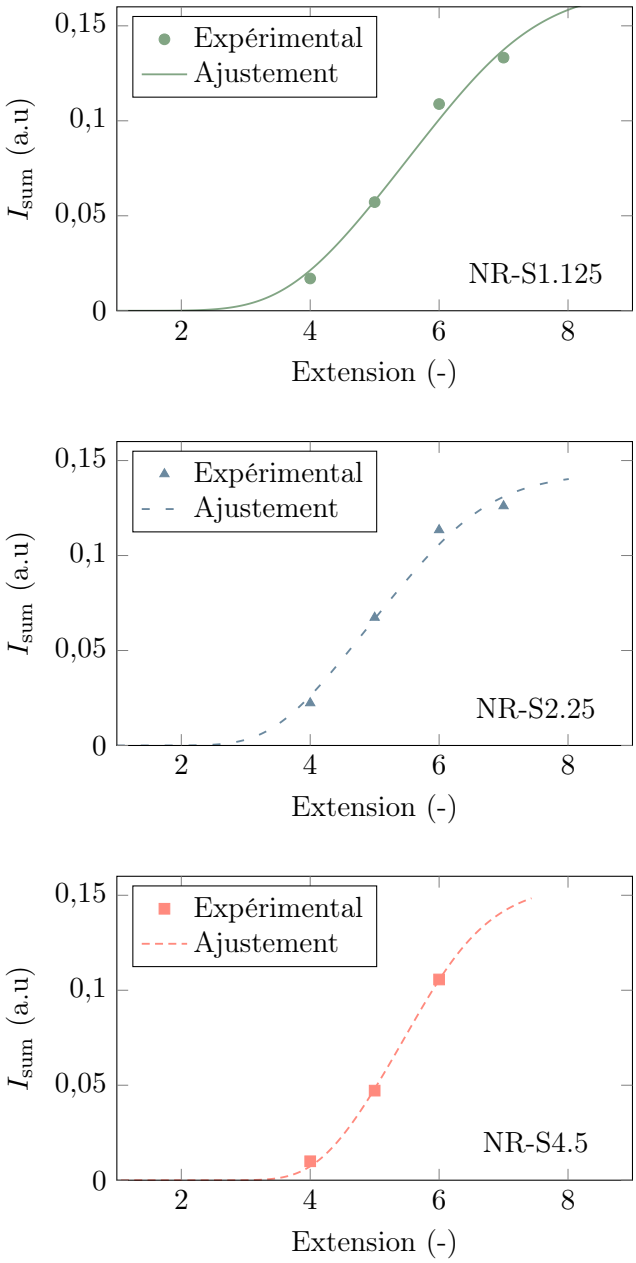


FIGURE IV.11 – Taux de cristallisation en fonction de l'extension (points identiques à ceux de la figure IV.4) et courbes obtenues par ajustement des énergies d'interface pour reproduire les points expérimentaux (lignes). Trois degrés de réticulation sont considérés.

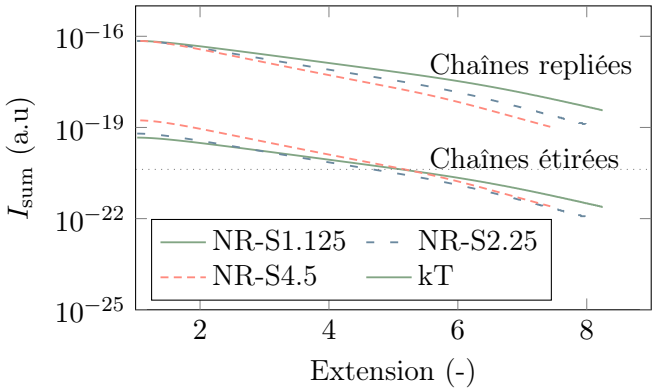


FIGURE IV.13 – ΔG^* calculées avec les valeurs d'énergies d'interface pour les germes à chaînes repliées (tableau IV.9 ; tracés identiques à ceux de la figure IV.10) et pour les germes à chaînes étirées (tableau IV.12). La ligne horizontale pointillée indique la valeur de kT.

Chenal 07a]) ne divise ΔG^* que d'un facteur compris entre 5 et 20 selon les degrés de réticulation. Ces estimations numériques nous permettent de gager que la diminution des énergies libres d'interface due à la formation de germe à chaînes étirées est un facteur prédominant d'induction de la cristallisation sous tension. Cela est en accord avec d'autres travaux [Andersen 78, Coppola 01] dans lesquels l'orientation des chaînes polymères est considérée comme le principal facteur d'accélération de la cristallisation. Les effets sur les énergies d'interface n'avaient cependant pas été discutés auparavant dans le cas du caoutchouc naturel réticulé.

Par ailleurs, les mêmes résultats (non présentés) sont obtenus pour des échantillons réticulés au peroxyde (1 et 2 grammes), et, d'après les résultats de Yamazaki *et al.* [Yamazaki 05], les diminutions des énergies libres d'interface pour les germes à chaînes étirées ne se limitent pas au caoutchouc naturel réticulé. Les difficultés des théories à expliquer les résultats expérimentaux de cristallisation sous tension pourraient donc finalement être dues à l'absence de prise en considération suffisante des changements d'énergies libres d'interface, qui ont pourtant une influence bien plus importante que la déformation comme le synthétise la figure IV.14.

De la morphologie des cristallites

Les conclusions précédentes ne permettent que de mettre en exergue le caractère inadapté de l'utilisation des énergies d'interface issues de la littérature à notre cas, et ne proposent pas de solution au problème soulevé. Elles indiquent toutefois que la conservation d'une morphologie à chaînes repliées des cristallites aux différentes extensions du matériau est douteuse. Cependant, les cristallites induites thermiquement sont à chaînes repliées, et une transition nette entre les deux semble également difficile à imaginer. L'idée d'une transition plus douce, traduite par une diminution progressive du nombre de repliements, paraît appropriée et la variation des énergies d'interface avec l'extension en découlerait. Les valeurs numériques obte-

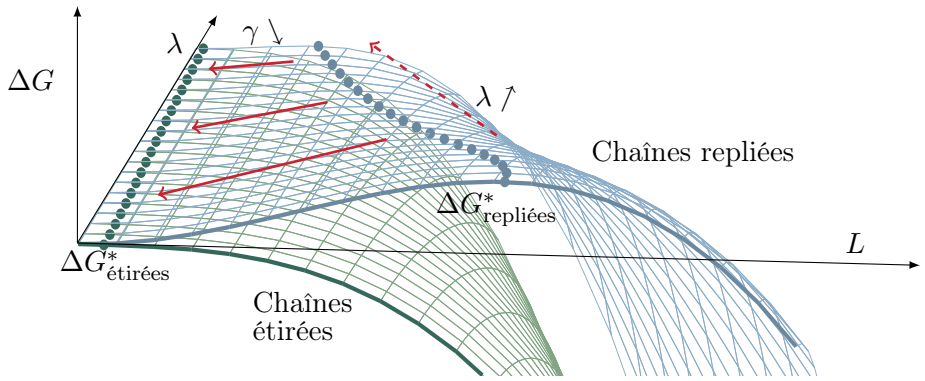


FIGURE IV.14 – Différence d'influence des effets des énergies d'interface (passage de la surface bleue des chaînes repliées à la verte des chaînes étirées) et de la déformation sur ΔG.

nues permettent de faire des hypothèses quant à l'effet de N, λ et T sur les énergies d'interface :

- D'après le tableau IV.12, les énergies d'interface augmentent avec la longueur de chaîne.
- Dans l'état non déformé, les cristallites sont à chaînes repliées donc les énergies d'interface diminuent avec λ.
- La prise en compte de l'effet de la température paraît non négligeable, par exemple à l'état non déformé en raison de la qualité des repliements de chaîne (sections 4.3.1 de la référence [Hoffman 76]).

Les valeurs numériques obtenues et reportées dans le tableau IV.12 ne sont pas directement exploitables [2] dans la mesure où, d'une part nous ne connaissons que le produit des énergies d'interface, et d'autre part il s'agit de valeurs macroscopiques, de faible utilité lorsqu'est faite l'hypothèse d'inhomogénéité des longueurs de chaîne.

1.4. Critères de cristallisation dans un réseau

Les tailles critiques de germe peuvent être *a priori* calculées pour toute extension (à condition que $\Delta G_f(N, \lambda, T)$ soit strictement positif), et les seules considérations thermodynamiques de cristallisation et de fusion ne suffisent pas à expliquer l'absence de cristallisation à température ambiante dans le caoutchouc naturel (bien que la température de fusion soit supérieure à la température ambiante). Ceci motive la formulation d'un autre type de critère de cristallisation. De plus, l'expression de ΔG montre que la stabilité croît avec la taille de la cristallite, ce qui, d'un point de vue énergétique, signifie que cette dernière devrait grandir à l'infini. Les résultats expérimentaux indiquent au contraire des dimensions très limitées de cristallites induites sous tension, et nous devons donc définir une condition pour déterminer leur taille

2. L'obtention de valeurs irréalistes par leur utilisation est très justement fait remarqué par Candau *et al.* dans la référence [Candau 16] dans un calcul de densité de réticulation de chaînes élastiquement actives.

finale.

Motivation d'une condition topologique

Les points de réticulation et enchevêtrements de chaînes dans le réseau constituent des barrières à la croissance des cristallites. Ceci est suggéré par les résultats de Trabelsi *et al.* (figures 3 et 4, et équation (3a) de la référence [Trabelsi 03]) qui indiquent que des échantillons pré-déformés à 90 °C et laissés cristalliser (toujours déformés) à −25 °C produisent des géométries finales de cristallites qui suivent la déformation affine du réseau (il ne s'agit ici pas de déformation de cristallites mais de changement de géométrie selon l'extension à laquelle la cristallite s'est formée). Ces géométries gardent un volume constant aux différentes extensions, et celui-ci semble lié au volume disponible autour d'un point de réticulation. Tosaka, mentionnant ces résultats, souligne le lien entre les dimensions des cristallites et la structure du réseau [Tosaka 07a], et les dimensions des cristallites de la figure IV.3(b) dépendent elles aussi du degré de réticulation. Pour finir, Chenal *et al.* [Chenal 07a] indiquent également très clairement la dépendance du volume des cristallites au degré de réticulation en mettant en évidence un degré de réticulation critique (optimal) où la dépendance change radicalement de régime. Tous ces résultats sont observés pour des tailles finales de cristallites (après croissance) mais nous proposons de nous en inspirer pour les appliquer tout d'abord à la germination. Il s'agit également de l'idée de Laghmach *et al.* dans le modèle par champ de phase, considérant que les points de réticulation et enchevêtrements sont « repoussés » et accumulés à la surface des cristallites et associant cet effet à une variation des énergies d'interface [Laghmach 15]. Nous choisissons une approche différente (qui nous semble plus adaptée au modèle de chaîne représentative) décrite dans la suite.

Formulation de la condition d'apparition de germe

Nous appelons *contraintes topologiques* l'ensemble des points susceptibles de limiter la croissance d'une cristallite, c'est-à-dire l'ensemble constitué des points de réticulation et des enchevêtrements. Nous définissons également la *maille amorphe* comme une sous-chaîne délimitée par deux contraintes topologiques successives et caractérisée par son nombre de segments. Nous pouvons ainsi, pour chaque état de déformation donné, calculer les dimensions des mailles amorphes (qui suivent la déformation de la chaîne) et, d'après la théorie de germination présentée dans les sections précédentes, la taille d'un germe critique. L'idée de la condition de cristallisation, illustrée par la figure IV.15, est de supposer qu'un germe ne peut se former que si sa taille critique est plus petite que celle de la maille amorphe déformée dans laquelle il se trouve.

Afin de formuler cela, considérons une maille amorphe de $N^{(m)}$ segments appartenant à une N-chaîne. L'exposant (m) indique que les variables sont associées à la maille. D'après l'équation (III.12) et le raisonnement qui y mène, la distance entre extrémités de cette maille amorphe au repos est égale à $(N^{(m)}/\sqrt{N})b$. En admettant

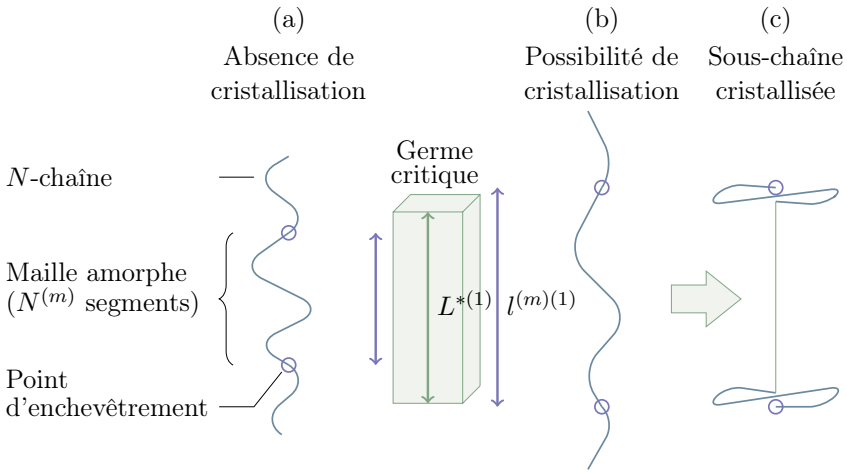


FIGURE IV.15 – Condition d'apparition de germe critique dans une maille amorphe. (a) Absence de cristallisation. (b) Possibilité d'apparition de germe. (c) Maille cristallisée.

que la chaîne se déforme de façon affine, la distance entre extrémités de la maille amorphe pour une extension λ de la chaîne s'écrit :

$$l^{(m)(1)} = \frac{\lambda}{\sqrt{N}} N^{(m)} b \tag{IV.25}$$

où l'exposant (1) désigne la direction de traction. Nous savons par ailleurs également calculer à l'aide de l'équation (IV.17) la hauteur L_1^* du germe critique sous déformation. Celle-ci est renommée $L^{*(1)}$ (la hauteur de du germe est dans la direction de traction) et est une fonction de λ. La condition de cristallisation peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$L^{*(1)}(\lambda) \leqslant l^{(m)(1)}(\lambda)\,. \tag{IV.26}$$

$L^{*(1)}$ diminue avec λ tandis que $l^{(m)}$ augmente : si $L^{*(1)}(1) < l^{(m)(1)}(1)$, la cristallisation a lieu à $\lambda_c = 1$ (état non déformé), sinon elle se produit lorsque λ vérifie $L^{*(1)}(\lambda) = l^{(m)(1)}(\lambda)$ et on note cette extension λ_c.

Taille des cristallites en fin de croissance

La condition d'apparition de germe étant maintenant établie, nous devons définir l'état final de la cristallite. Rappelons que la croissance est supposée instantanée après la germination, et que la taille maximale ainsi atteinte ne change plus. La hauteur de la cristallite, que nous avons précédemment limitée par la taille de la maille, reste inchangée. Dans les directions latérales, nous pouvons supposer que la croissance est limitée à nouveau par les points de réticulation. Ainsi, la distance entre deux points de réticulation (distance entre extrémités d'une N-chaîne) dans la direction latérale s'exprime par :

$$l^{(k)} = \lambda_c^{(k)} l_0 = \frac{\sqrt{N} b}{\sqrt{\lambda_c}} \quad \text{avec} \quad k \in \{2, 3\} \tag{IV.27}$$

òu (k) est un exposant indiquant les directions de l'espace ($k = 1$ pour la direction de traction), $\lambda_c^{(1)} = \lambda_c$ et $\lambda_c^{(2)} = \lambda_c^{(3)} = 1/\sqrt{\lambda_c}$. Les tailles maximales d'une cristallite sont donc :

$$\breve{L}^{(k)} = \begin{cases} l^{(m)(1)} = \lambda_c^{(k)}(N^{(m)}/\sqrt{N})b & \text{si} \quad k = 1\,, \\ l^{(k)} = \lambda_c^{(k)}\sqrt{N}b & \text{si} \quad k \in \{2,3\}\,, \end{cases} \tag{IV.28}$$

avec $\breve{L}^{(1)}$ la hauteur de la cristallite stable et $\breve{L}^{(2)}$ et $\breve{L}^{(3)}$ ses dimensions latérales.

Synthèse des conditions de cristallisation

La figure IV.16 récapitule les idées des conditions de germination et de fin de

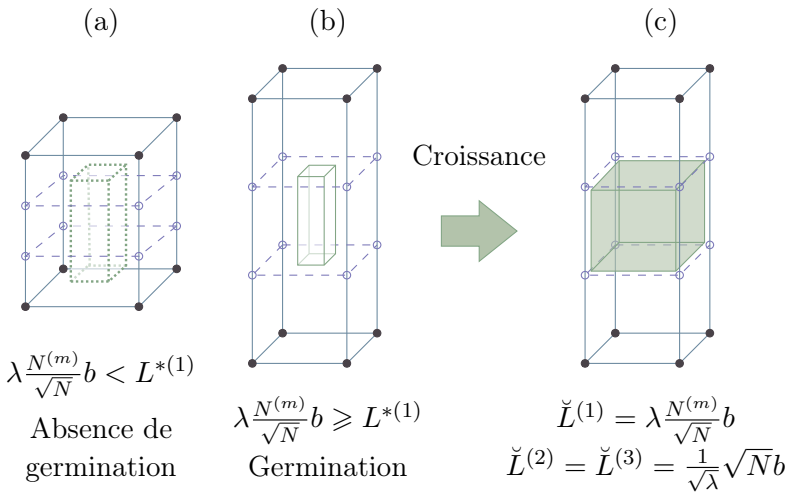


FIGURE IV.16 – Conditions de cristallisation (germination et fin de croissance). (a) Les chaînes du réseau (lignes pleines) sont entravées de points de réticulation (cercles pleins) et de points d'enchevêtrement (cercles creux) dictant l'apparition d'un germe (ligne pointillée). (b) Le germe critique apparaît lorsque sa hauteur devient inférieure à celle de la maille amorphe, (c) puis grossit jusqu'à atteindre une taille stable.

croissance. Des cercles pleins bleus représentent les points de réticulation, reliés entre eux par des chaînes (ligne continue). Ces chaînes sont entravées d'enchevêtrements représentés par des cercles vides rouges (les lignes rouges n'ont pas de signification physique). Dans le premier cas de figure, à gauche, la hauteur du germe critique (symbolisé par un parallélépipède en pointillés) est plus grande que la taille de la maille et la germination n'a pas lieu. Ensuite sur le dessin central, le réseau est davantage déformé, la hauteur de la maille plus grande et la hauteur du germe critique plus petite. Ces deux dimensions étant égales, la germination se produit. La croissance, instantanée, suit et la cristallite atteint ses tailles maximales (dessin de droite), restreintes par les contraintes topologiques.

Les évolutions des dimensions mises en jeu sont représentées sur le schéma de la figure IV.17. Les dimensions de la cristallite à l'instant où la germination se produit

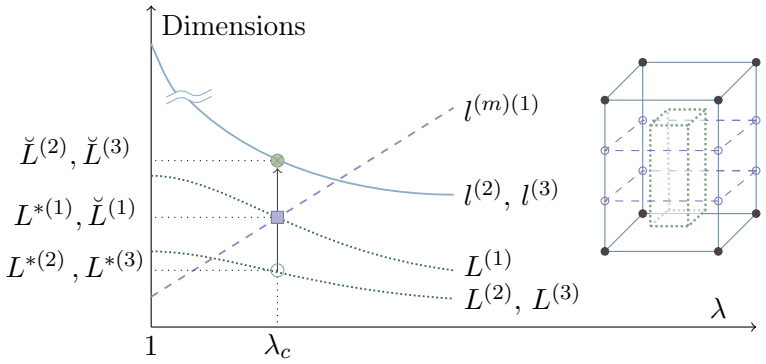


FIGURE IV.17 – Évolution des dimensions de la maille amorphe (hauteur $L^{(1)}$ et tailles latérales $L^{(2)}$ et $L^{(3)}$), du germe critique en fonction de l'extension λ. Le germe apparaît lorsque sa hauteur devient inférieure à celle de la maille amorphe (carré), définissant l'extension-seuil de cristallisation λ_c, et ses dimensions latérales critiques (cercle creux) grandissent jusqu'à être stables (flèche vers le cercle plein).

sont figurées avec des symboles creux, celles en fin de croissance avec des symboles pleins : la hauteur du germe (carré) ne change pas depuis l'intersection avec la hauteur de la maille (condition de germination), et la largeur (cercle) croît instantanément jusqu'à atteindre la largeur de la maille (condition de fin de croissance).

2. Fusion dans un réseau homogène

2.1. Définition du point de fusion

De la même façon que pour la nucléation, il est possible d'écrire la variation d'enthalpie libre associée à la fusion d'une cristallite de dimensions $\breve{L}^{(1)}$, $\breve{L}^{(2)}$ et $\breve{L}^{(3)}$ (avec les mêmes notations que précédemment) :

$$\begin{aligned}\Delta G &= 2\breve{L}^{(2)}\breve{L}^{(3)}\gamma^{(1)} + 2\breve{L}^{(1)}\breve{L}^{(3)}\gamma^{(2)} + 2\breve{L}^{(1)}\breve{L}^{(2)}\gamma^{(3)} - \breve{L}^{(1)}\breve{L}^{(2)}\breve{L}^{(3)}\Delta G_f(N,\lambda,T) \\ &= 2\breve{L}^{(2)}\breve{L}^{(3)}\gamma^{(1)} + 2\breve{L}^{(1)}\breve{L}^{(3)}\gamma^{(2)} + 2\breve{L}^{(1)}\breve{L}^{(2)}\gamma^{(3)} - \\ &\qquad \breve{L}^{(1)}\breve{L}^{(2)}\breve{L}^{(3)}\left[\left(\frac{T_f^0 - T}{T_f^0}\right)\Delta H_f - T\Delta S_{\text{def}}(N,\lambda)\right] \end{aligned} \quad \text{(IV.29)}$$

Il convient de noter que si pour la nucléation les inconnues étaient les tailles $L^{(k)}$ ($k \in \{1,2,3\}$), elles sont ici le couple (λ, T) (l'une des deux pouvant être éventuellement fixée). En effet, les tailles $\breve{L}^{(k)}$ considérées ici sont celles d'une cristallite stable calculées précédemment et sont supposées connues dans l'expression de ΔG. La fusion est favorable lorsque cette enthalpie libre est négative, et le point de fusion est

caractérisé par $\Delta G = 0$, soit, en remaniant l'expression précédente :

$$\sum_{k=1}^{3} \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}^{(k)}} - \left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \Delta H_f + T\Delta S_{\text{def}}(N, \lambda) = 0\,. \tag{IV.30}$$

En supposant les dimensions de la cristallite connues, le point de fusion est donc défini par le couple (λ, T) vérifiant l'égalité précédente. Deux cas particuliers se distinguent et nous intéressent :

- Si l'extension λ est connue et constante, la température de fusion T_f est définie par :

$$\sum_{k=1}^{3} \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}^{(k)}} - \left(1 - \frac{T_f}{T_f^0}\right) \Delta H_f + T_f\Delta S_{\text{def}}(N, \lambda) = 0\,. \tag{IV.31}$$

- Si la température T est connue et constante, l'extension de fusion λ_f est définie par :

$$\sum_{k=1}^{3} \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}^{(k)}} - \left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \Delta H_f + T\Delta S_{\text{def}}(N, \lambda_f) = 0\,. \tag{IV.32}$$

Température de fusion : cas d'une extension connue

Pour une extension λ donnée (qui peut être différente de celle de la création de la cristallite), l'écriture de l'égalité $\Delta G = 0$ peut être arrangée de façon à isoler la température T : il s'agit de la température de fusion d'une cristallite de dimensions $\breve{L}^{(k)}$ dans un réseau d'extension λ, que nous pouvons noter $T_f^{(\breve{L})}(\lambda)$. Elle s'exprime ainsi :

$$T_f^{(\breve{L})}(\lambda) = T_f^0 \left(1 - \sum_i \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}^{(k)}\Delta H_f}\right) \left(1 - \frac{T_f^0 \Delta S_{\text{def}}(N, \lambda)}{\Delta H_f}\right)^{-1}\,. \tag{IV.33}$$

Pour une cristallite aux dimensions infinies ($\breve{L}_i \to \infty$), l'expression de $T_f(\lambda)$ précédente s'écrit :

$$T_f^0(\lambda) = \left(\frac{1}{T_f^0} - \frac{\Delta S_{\text{def}}(N, \lambda)}{\Delta H_f}\right)^{-1}\,. \tag{IV.34}$$

La notation T_f^0 utilisée jusqu'à présent omettait la mention $\lambda = 1$ (nous garderons la notation $T_f^0 = T_f^0(1)$ lorsque λ n'est pas précisé). Cette dernière équation est classiquement obtenue plus simplement au moyen de la définition de la température de fusion pour un cristal parfait infini dans un polymère déformé ($T_f^0(\lambda) = \Delta H_f(\lambda)/\Delta S_f(\lambda)$), par l'écriture de $T_f^0(\lambda) - T_f^0(1)$ en supposant l'enthalpie de fusion indépendant de la déformation (comme c'était le cas dans tout ce chapitre).

D'autre part, lorsque les dimensions latérales sont très grandes par rapport à la hauteur $\breve{L}^{(1)}$, les termes en $k \in \{2, 3\}$ dans la somme $\sum(2\gamma^{(k)}/\breve{L}^{(k)})$ deviennent

négligeables devant celui en $k = 1$, d'où $\sum(2\gamma^{(k)}/\breve{L}^{(k)}) \sim (2\gamma^{(1)}/\breve{L}^{(1)})$. Avec cette hypothèse et pour un polymère non déformé, l'expression (IV.33) s'écrit :

$$T_f^{(\breve{L})}(1) \sim T_f^0 \left(1 - \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}^{(k)}\Delta H_f}\right) \tag{IV.35}$$

connue sous le nom de relation de Gibbs-Thomson [Mandelkern 02]. L'expression (IV.33) avec $\lambda = 1$ en est une généralisation aux dimensions quelconques (pour une géométrie parallélépipédique finie), obtenue avec le même raisonnement mais sans les hypothèses de dimension.

Condition de fusion en extension : cas d'une température connue

À présent si la température T est fixée (non nécessairement celle à laquelle s'est produite la cristallisation), l'extension λ_f à laquelle le système atteint le point de fusion doit vérifier l'équation (IV.30). Malheureusement, l'expression de ΔS_{def} n'est généralement pas suffisamment simple pour permettre d'écrire une expression de λ_f à l'aide de fonctions usuelles (mais l'équation (IV.32) n'en reste pas moins une définition de λ_f). Si l'expression de la température de fusion précédente n'était pas totalement nouvelle ([Candau 15a, Laghmach 14] pour des exemples récents par exemple), la mise en parallèle, par l'explicitation de sa définition, avec celle d'une extension de fusion ne semble pas avoir été proposée dans la littérature.

2.2. Équivalence déformation-température du point de fusion

Les écritures précédentes ne sont pas sans suggérer une équivalence des effets de la déformation et de la température, du type de celle recherchée expérimentalement par Miyamoto [Miyamoto 03], Trabelsi *et al.* [Trabelsi 03] Rault *et al.* [Rault 06b] ou encore Candau *et al.* [Candau 15a] (cf. fin de la section I.2.4), et représentée ici à l'aide de la figure IV.18. Pour une valeur de $\breve{g} = \sum(2\gamma^{(k)}/\breve{L}^{(k)})$ donnée (axe z de la figure), la surface tracée présente les couples (λ, T) vérifiant l'équation (IV.30). Il y a une infinité de solutions pour chaque $\breve{g}$ dans les domaines qui nous intéressent, indiquant que quelle que soit la température à laquelle on souhaite calculer le point de fusion d'une cristallite aux dimensions données, on peut toujours mathématiquement trouver une déformation qui annule ΔG et vice-versa (les températures pouvant cependant être irréalistes). Ainsi, pour une cristallite formée à une extension λ_c et à une température T_c, on peut trouver soit un couple (λ_c, T_f) (faisant varier uniquement la température), soit un couple (λ_f, T_c) (faisant varier uniquement l'extension) vérifiant le point de fusion [3]. Les intersections de la surface avec chacun des plans $z = \breve{g}$ étant des courbes strictement monotones (ceci se retrouve aisément mathématiquement par les équations), à un T_f correspond un unique λ_f et inversement : la relation est bijective et ces grandeurs T_f et λ_f peuvent être qualifiées d'équivalentes au sens du point de fusion de la cristallite considérée.

3. Ces aspects sont approfondis au cours de la section suivante.

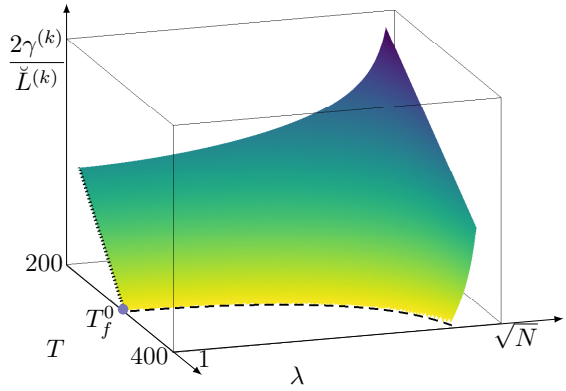


FIGURE IV.18 – Équivalence déformation-température : couples (λ, T) qui annulent ΔG pour une valeur de $\sum(2\gamma^{(k)}/\check{L}^{(k)})$ donnée (axe z).

Par ailleurs, l'intersection de la surface avec le plan $z = 0$ (en ligne tiretée sur la figure) correspond au cas où les cristallites sont de dimensions infinies : son équation dans le plan $z = 0$ est l'équation (IV.34). L'intersection de la surface avec le plan $\lambda = 1$ (en ligne pointillée sur la figure) est le cas d'un polymère non déformé et il s'agit des situations rencontrées dans la cristallisation thermique classique.

Précisons pour finir que l'ensemble du traitement de la fusion présenté jusqu'ici dans cette section 2 découle des équations classiques de thermodynamique et ne présente pas de définition, de condition ou d'hypothèse que nous aurions nouvellement formulées.

2.3. Mise en exergue de la surfusion

Candau *et al.* [Candau 14a, Candau 15a] mettent en évidence une notion équivalente à la surfusion, mais liée à la déformation, qu'ils appellent *superstraining* par analogie avec *supercooling* (référence [Candau 14b] et figure C2 du chapitre 4 de la thèse [Candau 14a]), et l'indépendance des chemins suivis en température ou en déformation. Ces observations se basent sur des résultats expérimentaux et une modélisation avec l'hypothèse d'existence de plusieurs populations de chaînes. Nous proposons ici de retrouver ces résultats par les équations de la thermodynamique. Il s'agit seulement de revisiter la théorie et nous ne faisons ici pas intervenir de considération supplémentaire.

De la même façon que cela a été fait pour la relation déformation-température, il est possible de déterminer les triplets $(\lambda, T, g) \in (\mathbb{R}^{+*})^3$ (avec $g = \sum(2\gamma^{(k)}/L^{(k)})$) annulant ΔG, c'est-à-dire vérifiant l'équation :

$$g - \left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \Delta H_f + T\Delta S_{\text{def}}(N, \lambda) = 0\,. \tag{IV.36}$$

Ils sont tracés pour $N = 100$ sur la figure IV.19(a) et la surface $\mathscr{X}$ obtenue (identique

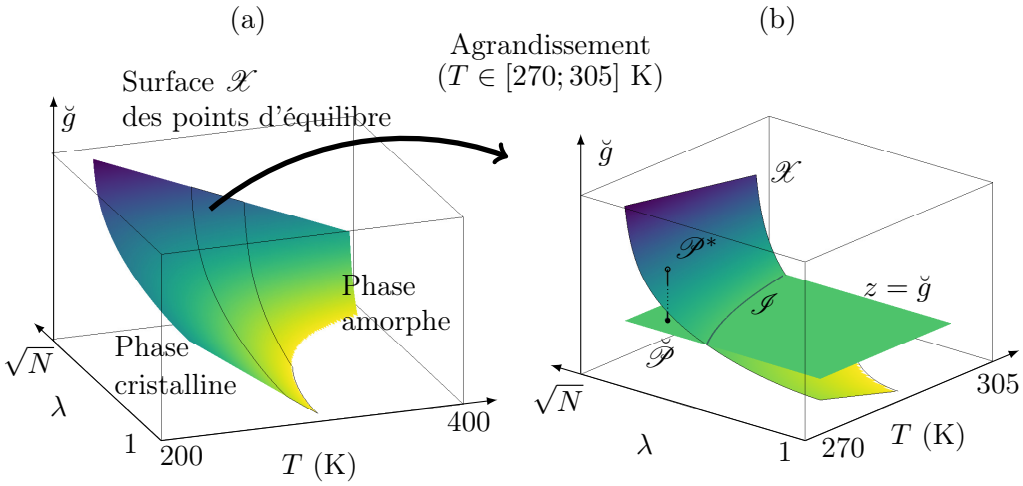


FIGURE IV.19 – (a) Surface d'équilibre des phases amorphe et cristalline. (b) Agrandissement de la zone indiquée sur la figure (a) et chemin de cristallisation à travers la surface d'équilibre, de $\mathscr{P}^*$ vers $\breve{\mathscr{P}}$. Les points de fusion se situent le long de l'intersection $\mathscr{I}$ de $\mathscr{X}$ et le plan $z = \breve{g}$.

à celle de la figure IV.18) constitue l'ensemble des points d'équilibre entre les phases amorphe et cristalline d'après la définition des triplets. Les faibles (resp. grandes) valeurs de g correspondent aux grandes (resp. petites) dimensions de cristallites. La surface $\mathscr{X}$ délimite l'espace en deux zones : celle « au-dessus » est l'espace des triplets tels que ΔG est positive (phase amorphe stable), et à l'inverse celle « en-dessous » est l'espace des triplets tels que ΔG est négative (phase cristalline stable). La figure IV.19(b) reprend la figure IV.19(a) pour un domaine de températures moins large ; décrivons-y le cheminement d'une cristallite depuis sa germination jusqu'à la fusion :

- D'après sa définition, l'enthalpie libre ΔG^* d'apparition d'un germe critique est positive : le triplet correspondant (g^*, λ_c, T_c) avec $g^* = \sum(2\gamma^{(k)}/L^{*(k)})$ définit un point $\mathscr{P}^*$ « au-dessus » de $\mathscr{X}$.
- Toujours d'après la théorie classique, le germe critique est tel qu'il a suffisamment d'énergie dans la matière amorphe environnante pour grossir et atteindre des tailles $\breve{L}^{(k)}$ telles que la cristallite soit stable, c'est-à-dire que son enthalpie libre soit négative. Si la température et la déformation sont supposées constantes durant la croissance [4], les triplets correspondants parcourus décrivent la ligne noire reliant $\mathscr{P}^*$ à $\breve{\mathscr{P}}$ (de coordonnées $(\breve{g}, \lambda_c, T_c)$ avec $\breve{g} = \sum(2\gamma^{(k)}/\breve{L}^{(k)})$) situé « en-dessous » de $\mathscr{X}$, en traversant celle-ci. Cette taille maximale $\breve{L}^{(k)}$ associée à $\breve{\mathscr{P}}$ est, dans notre modèle, définie par les

4. Nous avons supposé la température constante, mais elle peut augmenter légèrement si l'exothermicité de la transformation est prise en compte, et de même, l'extension peut ne pas rester tout à fait constante si on considère que le matériau amorphe environnant est sensiblement modifié par la présence de la cristallite. Le raisonnement reste valable mais le chemin suivi doit être adapté en conséquence.

contraintes topologiques du réseau mais peut l'être de façon différente.

– La taille de la cristallite stable, correspondant à $\breve{g}$, ne varie plus : nous nous déplaçons donc à présent sur le plan $z = \breve{g}$, comme le montre la figure IV.20. La surface $\mathscr{X}$ étant l'ensemble des points d'équilibre, tous les points de l'intersection $\mathscr{I}$ du plan $z = \breve{g}$ avec $\mathscr{X}$ définissent des points de fusion possibles de la cristallite stable. Nous montrons ainsi l'existence d'une multitude de chemins différents menant à la fusion (consistant à relier $\mathscr{P}^*$ à un point quelconque de $\mathscr{I}$), comme illustré sur la figure IV.20 où le plan de la feuille représente le plan $z = \breve{g}$. En particulier, si λ est constant, il s'agit de fusion due à la température ; si T est constant, il s'agit de fusion liée à la déformation. Tout autre chemin faisant varier à la fois λ et T est possible.

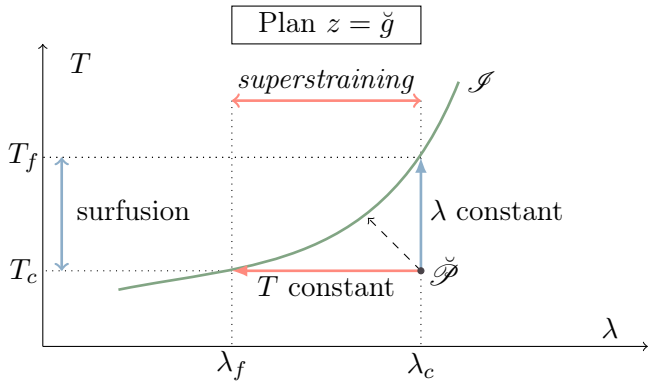


FIGURE IV.20 – Dans le plan $z = \breve{g}$, courbe d'équilibre $\mathscr{I}$ et chemins de fusion y menant depuis le point $\breve{\mathscr{P}}$ représentant la cristallite stable, par changement de température à λ constant (flèche verticale), et par changement d'extension à T constant, induisant les effets de surfusion et de *superstraining* respectivement. La flèche tiretée est un exemple de chemin quelconque de fusion.

Ces différents modes de fusion sont mis en évidence mathématiquement au moyen de l'équation (IV.36). En effet, à la fin de la croissance, l'enthalpie libre associée à la fusion est négative (par stabilité de la phase cristalline) ; notons-la $-|\Delta\breve{G}|$ où $|\Delta\breve{G}| \geqslant 0$ est la valeur absolue de $\Delta\breve{G}$. Avec les notations des sections précédentes, nous avons :

$$\begin{cases} \displaystyle\sum_{k=1}^{3} \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}^{(k)}} - \left(1 - \frac{T_c}{T_f^0}\right) \Delta H_f + T_c \Delta S_{\text{def}}(N, \lambda_c) = -|\Delta\breve{G}| \\ \displaystyle\sum_{k=1}^{3} \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}^{(k)}} - \left(1 - \frac{T_f}{T_f^0}\right) \Delta H_f + T_f \Delta S_{\text{def}}(N, \lambda_f) = 0 \end{cases} \tag{IV.37}$$

avec λ_c et T_c les déformation et température auxquelles ont lieu la germination, λ_f et T_f celles qui vérifient le point de fusion. En soustrayant la deuxième équation à

la première, nous obtenons :

$$\left(\frac{T_f - T_c}{T_f^0}\right) \Delta H_f + (T_f \Delta S_{\text{def}}(N, \lambda_f) - T_c \Delta S_{\text{def}}(N, \lambda_c)) = |\Delta \breve{G}| \,. \tag{IV.38}$$

Comme $|\Delta \breve{G}| > 0$, il en découle que :

- Si $\lambda_f = \lambda_c$ (extension constante), alors $T_f - T_c > 0$ soit $T_f > T_c$ et il s'agit de la surfusion classique.
- Si $T_f = T_c$ (température constante), alors $\Delta S_{\text{def}}(N, \lambda_f) - \Delta S_{\text{def}}(N, \lambda_c) > 0$ soit $\lambda_f < \lambda_c$ (car ΔS_{def} est une fonction décroissante de λ) : il s'agit du *superstraining*.

3. Application au cas d'un réseau hétérogène

La notion de population n'a volontairement pas été mentionnée dans les raisonnements précédents. Dans le cas du réseau inhomogène qui nous intéresse, nous appliquons simplement les conditions de germination, croissance et fusion à chacune des populations qui constituent la matière. Celles-ci ont *a priori* des tailles de cristallites différentes, et par l'hypothèse de déformation à force égale, des extensions différentes à un certain niveau de déformation global.

Nous réécrivons ici, en guise de synthèse, les conditions établies dans les sections précédentes, en ajoutant un indice i faisant référence à la population i considérée.

- Condition de cristallisation : d'après l'équation (IV.26), l'extension λ_{ci} à laquelle la germination peut avoir lieu est le plus petit λ_i qui vérifie :

$$L_i^{*(1)}(\lambda_i) \leqslant l_i^{(m)(1)}(\lambda_i) \,, \tag{IV.39}$$

  soit en remplaçant les termes par leurs expressions respectives (équations (IV.17) et (IV.25)) :

$$(\mathcal{G}_c) \;\; : \lambda_{ci} = \underset{\lambda_i > 0}{\arg\min} \left[\frac{4\gamma_i^{(1)}}{\left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \Delta H_f - T \Delta S_{\text{def}}(N_i, \lambda_i)} - \lambda_i \frac{N_i^{(m)}}{\sqrt{N_i}} b \leqslant 0 \right] . \tag{IV.40}$$

- Les tailles en fin de croissance (tailles finales de la cristallite) dans une population i sont :

$$\breve{L}_i^{(k)} = \begin{cases} l_i^{(m)(1)} = \lambda_{ci}^{(k)} (N_i^{(m)} / \sqrt{N_i}) b & \text{si} \quad k = 1 \,, \\ l_i^{(k)} = \lambda_{ci}^{(k)} \sqrt{N_i} b & \text{si} \quad k \in \{2, 3\} \,, \end{cases} \tag{IV.41}$$

  avec $\lambda_{ci}^{(1)} = \lambda_{ci}$, $\lambda_{ci}^{(2)} = \lambda_{ci}^{(3)} = 1/\sqrt{\lambda_{ci}}$ (cf. équation (IV.28)).

- À une température T et aux dimensions finales $\breve{L}_i^{(k)}$ données, la déformation λ_{fi} au point de fusion pour une population i est définie par l'égalité suivante (équation (IV.30)) :

$$(\mathcal{G}_f) \ : \underset{\lambda_{fi}>0}{\arg\min} \left[\sum_{k=1}^{3} \frac{2\gamma_i^{(k)}}{\breve{L}_i^{(k)}} - \left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \Delta H_f + T\Delta S_{\text{def}}(N_i, \lambda_{fi}) \geqslant 0 \right]. \tag{IV.42}$$

  La fusion d'une cristallite est supposée instantanée, et il se produit par ailleurs une extension des chaînes lorsque la cristallite disparaît, à l'image de ce qu'est la relaxation à la germination [Albouy 05].

En d'autres termes, en définissant les deux fonctions suivantes :

$$\begin{cases} \mathcal{F}_c : (N_i, \lambda_i, T) \mapsto \mathcal{F}_c(N_i, \lambda_i, T) = \dfrac{4\gamma_i^{(1)}}{\left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \Delta H_f - T\Delta S_{\text{def}}(N_i, \lambda_i)} - \lambda_i \dfrac{N_i^{(m)}}{\sqrt{N_i}} b \\ \mathcal{F}_f : (N_i, \lambda_i, T) \mapsto \mathcal{F}_f(N_i, \lambda_i, T) = \displaystyle\sum_{k=1}^{3} \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}_i^{(k)}} - \left(1 - \dfrac{T}{T_f^0}\right) \Delta H_f + T\Delta S_{\text{def}}(N_i, \lambda_i) \end{cases}, \tag{IV.43}$$

le traitement des conditions $(\mathcal{G}_c)$ et $(\mathcal{G}_f)$ se résume essentiellement à la recherche des zéros des fonctions respectives $\mathcal{F}_c$ et $\mathcal{F}_f$. Les solutions λ_{ci} et λ_{fi} pour une population i seront appelées *extensions-seuils* de cristallisation et de fusion, et $\widehat{\lambda_{ci}}$ et $\widehat{\lambda_{fi}}$ les *extensions-seuils normalisées* (extension-seuils divisées par $\sqrt{N_i}$). Continue cependant de se poser la question des énergies d'interface, qui sera discutée plus loin. Notées ici $\gamma_i^{(k)}$, elles dépendent *a priori* de la longueur de chaîne, de l'extension et de la température.

Conclusion

Nous avons, dans le présent chapitre, défini des seuils de cristallisation et de fusion en revenant à la définition de la variation de l'enthalpie libre associée au changement de phase qu'est la fusion, ainsi qu'en introduisant des conditions topologiques liées aux caractères réticulé et enchevêtré de la matière. Ces seuils font cependant intervenir des énergies d'interface et des tailles de maille qui restent de nos jours mals connues. L'analyse des définitions classiques de point de fusion permettent par ailleurs de mettre en exergue le phénomène de surfusion à l'origine de l'hystérèse des courbes de taux de cristallinité et de proposer une vision plus structurée de l'évolution des relations entre température, extension et dimensions d'une cristallite depuis l'apparition à la fusion de celle-ci.

Chapitre V

Modèle thermo-mécanique complet

Introduction

Les deux chapitres précédents ont proposé une représentation de chaîne représentative inhomogène, calculé sa déformation, et établi les conditions de cristallisation et de fusion des populations. Il convient dorénavant de coordonner ces aspects dans un modèle permettant, à un état de déformation donné, d'associer le tenseur des contraintes et le taux de cristallinité correspondants. Ce chapitre présente donc dans un premier temps l'élaboration d'une chaîne représentative hétérogène semi-cristallisée, puis son utilisation pour la construction d'un modèle *full-network*. Ces parties se veulent le canevas du modèle. Entre les deux est proposée une conception nouvelle de la cristallisation sous tension pour une chaîne représentative, qui sert de base à l'élaboration de l'algorithme détaillé à la dernière section. L'annexe C constitue un glossaire des notations utilisées.

1. Mise en œuvre théorique

1.1. 1D : description de la chaîne représentative semi-cristallisée

Le chapitre III a permis de définir une chaîne représentative inhomogène totalement amorphe ; il s'agit à présent d'y introduire l'hétérogénéité due à la présence d'une nouvelle phase cristalline. Après une description de la modélisation de la cristallisation d'une population et les changements de distribution de longueur de chaînes qu'elle implique dans le réseau, l'extension globale et le taux de cristallinité d'une chaîne semi-cristallisée sont calculés, permettant finalement de quantifier la relaxation des chaînes.

Chaîne microscopique statistique semi-cristallisée

Dans la représentation proposée par Flory en 1947 [Flory 47] et généralement utilisé pour la cristallisation sous tension, une cristallite sur une chaîne statistique de Kuhn est représentée par des segments (initialement amorphes) alignés dans la direction de traction, comme représenté sur la figure V.1. Ainsi, une chaîne de N segments dont N_c cristallisent se divise en deux sous-chaînes, que nous appellons ici *chaînes filles*, séparées de la portion cristalline de N_c segments d'entropie nulle. Les

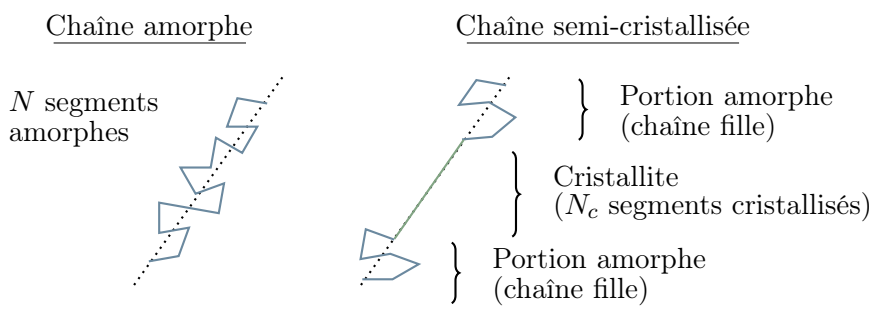


FIGURE V.1 – Représentation d'une chaîne statistique semi-cristallisée.

segments cristallisés ne participent plus à l'élasticité de la chaîne et sont considérés comme de nouveaux points de réticulation.

Gardons dans un premier temps cette représentation à l'esprit. Lorsqu'une chaîne (initiale) de N segments cristallise, la cristallite de N_c segments peut se trouver à n'importe quelle position tout le long (à l'extrémité, au milieu, etc.), donnant naissance à deux chaînes filles de N_{f1} et N_{f2} segments ($N_{\mathrm{f1}} + N_{\mathrm{f2}} = N - N_c$). Nous supposons ces positions équiprobables. Définir systématiquement une position au hasard sur la chaîne et gérer le comportement de toutes ces chaînes filles est numériquement un peu coûteux. Une idée plus simple consiste à supposer que la position de la cristallite est, en moyenne, au milieu de la chaîne initiale, et donc que les chaînes filles ont le même nombre de segments $N_{\mathrm{f1}} = N_{\mathrm{f2}} = (N - N_c)/2$: il s'agit de l'hypothèse généralement adoptée [Mistry 14]. Cette solution, bien que simple à mettre en œuvre, présente l'inconvénient que le comportement (relation force-extension, choisie non linéaire) moyen des populations filles n'est pas nécessairement égal à celui d'une population définie par la moyenne arithmétique des nombres de segments. Par exemple, la moyenne des nombres de segments de deux chaînes ayant respectivement 25 et 75 segments est $(25 + 75)/2 = 50$, mais la chaîne dont le comportement sous l'hypothèse de déformation à force égale est équivalent a un nombre de segments de 53,6 environ (d'après l'équation (V.2) ci-après).

Nous cherchons donc ici à concilier au mieux les deux aspects de simplicité et de respect de la relation force-extension. D'après les résultats de la section III.1.2, en supposant que la déformation s'effectue à force égale, il est possible de trouver une *chaîne fille équivalente* de $N'_{\mathrm{fille}}(N_{\mathrm{f1}}, N_{\mathrm{f2}})$ segments reproduisant le comportement des deux chaînes filles N_{f1} et N_{f2}, soit tel que :

$$\sqrt{N'_{\mathrm{fille}}(N_{\mathrm{f1}}, N_{\mathrm{f2}})} = \varphi_{\mathrm{f1}}\sqrt{N_{\mathrm{f1}}} + \varphi_{\mathrm{f2}}\sqrt{N_{\mathrm{f2}}} = \frac{\phi_{\mathrm{f1}}N_{\mathrm{f1}} + \phi_{\mathrm{f2}}N_{\mathrm{f2}}}{\phi_{\mathrm{f1}}\sqrt{N_{\mathrm{f1}}} + \phi_{\mathrm{f2}}\sqrt{N_{\mathrm{f2}}}} \tag{V.1}$$

avec $N_{\mathrm{f1}} + N_{\mathrm{f2}} = N - N_c$ et, pour rappel, φ_i et ϕ_i respectivement les fractions en distance entre extrémités et en nombre des chaînes de la population i dans le réseau.

Comme $\phi_{\mathrm{f1}} = \phi_{\mathrm{f2}}$, nous avons en posant $N_{\mathrm{f}} = N_{\mathrm{f1}} + N_{\mathrm{f2}}$:

$$\sqrt{N'_{\mathrm{fille}}(N_{\mathrm{f1}}, N_{\mathrm{f2}})} = \frac{N_{\mathrm{f1}} + N_{\mathrm{f2}}}{\sqrt{N_{\mathrm{f1}}} + \sqrt{N_{\mathrm{f2}}}} = \frac{N_{\mathrm{f}}}{\sqrt{N_{\mathrm{f1}}} + \sqrt{N_{\mathrm{f}} - N_{\mathrm{f1}}}}\,. \tag{V.2}$$

De la même façon, si tous les couples $(N_{\mathrm{f1}}, N_{\mathrm{f2}})$ vérifiant $N_{\mathrm{f1}} + N_{\mathrm{f2}} = N_{\mathrm{f}}$ sont équiprobables et en supposant que toutes les sous-chaînes sont bout-à-bout sur une même chaîne, alors en appliquant la même définition de moyenne de nombre de segments de chaînes déformées à force égale (effectuant donc une moyenne non plus sur un unique couple $(N_{\mathrm{f1}}, N_{\mathrm{f2}})$ mais sur l'ensemble des couples possibles), nous obtenons :

$$\sqrt{N_{\mathrm{fille}}(N_{\mathrm{f}})} = \frac{\displaystyle\sum_{n=0}^{N_{\mathrm{f}}} N_f}{\displaystyle\sum_{n=0}^{N_{\mathrm{f}}} (\sqrt{n} + \sqrt{N_{\mathrm{f}} - n})} = \frac{(N_f + 1)N_f}{2} \left[\sum_{n=0}^{N_{\mathrm{f}}} \sqrt{n}\right]^{-1}\,. \tag{V.3}$$

Le calcul de la longueur du segment représentatif associé (cf. équation (III.20)) montre que celui-ci est égal à $(\sum \sqrt{N_i})^2 / \sqrt{N_{\mathrm{fille}}(N_{\mathrm{f}})} b$, que nous simplifierons à b pour la suite. La figure V.2 montre les résultats du calcul numérique de $N_{\mathrm{fille}}(N_{\mathrm{f}})$

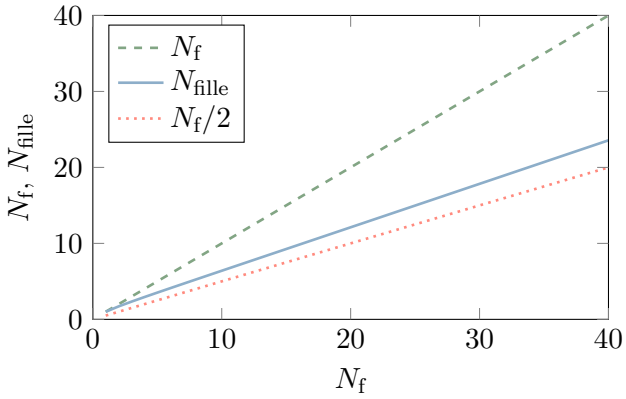


FIGURE V.2 – N_{fille} (points rouges) et $N_{\mathrm{fille}}/2$ (droite bleue) en fonction de N_{f}.

pour de petites valeurs de N_{f} (entre 1 et 40), montrant que N_{fille} est bien différent de $N_{\mathrm{f}}/2$.

Revenons à présent sur la représentation de la cristallisation : d'après la façon dont nous avons défini nos conditions de cristallisation, une chaîne semi-cristallisée n'est pas constituée d'une unique cristallite séparant deux chaînes filles ainsi que décrit précédemment, mais d'une succession de mailles semi-cristallisées. Est conservée l'idée de représentation que les cristallites forment des points de réticulation et que les sous-chaînes amorphes formées continuent à participer à l'élasticité du réseau. La « chaîne initiale » précédente doit être remplacée par une maille amorphe

mais le raisonnement n'en reste pas moins valable en changeant N en $N_i^{(m)}$ et N_f en $N_i^{(m)} - N_{ci}$ pour une population i : une N_i-chaîne ayant $N_i/N_i^{(m)}$ mailles, il résulte de sa cristallisation les mêmes nombres de chaînes filles équivalentes et de cristallites de taille N_{ci} segments. Ceci est illustré par le schéma de la figure V.3 pour une chaîne

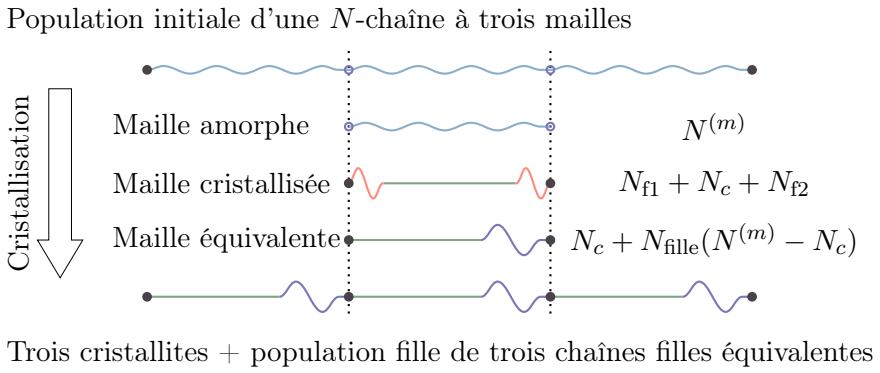


FIGURE V.3 – Détermination d'une chaîne fille équivalente et population fille équivalente.

constituée de trois mailles amorphes. Si dans un réseau une population cristallise, nous dirons qu'il en résulte une *population fille équivalente*.

En dernière remarque, précisons que dans ce choix de chaîne fille équivalente (comme dans celui de $N_{\mathrm{f1}} = N_{\mathrm{f2}} = N_\mathrm{f}/2$), soit 0 %, soit 100 % des populations filles peuvent cristalliser à nouveau, contrairement au cas « réel » où peut-être certaines seulement sont dans un domaine cristallisable. Nous gagnons donc en simplicité de formulation tout en conservant la même relation de force-extension, au détriment de la précision dans le taux de cristallinité de la chaîne représentative. Ceci peut cependant ne pas être tant problématique si les chaînes filles équivalentes sont systématiquement dans un domaine de longueurs où les chaînes ne cristallisent pas.

Description de la chaîne représentative hétérogène

La chaîne représentative hétérogène se compose de populations de chaînes dont certaines sont semi-cristallisées. Les populations semi-cristallisées sont constituées, d'après la section précédente, d'une population fille équivalente en série avec des segments cristallisés alignés. Du point de vue du calcul de la relation force-extension, le placement des segments cristallisés par rapport aux populations n'importe pas : il est donc équivalent de regrouper tous les segments cristallisés (y compris ceux appartenant à des populations différentes) en bout de chaîne représentative, comme représenté sur la figure V.4. Celle-ci est alors constituée d'une portion amorphe *(partie amorphe de la chaîne représentative)* composée de toutes les chaînes amorphes (populations non cristallisées, auxquelles s'ajoutent les populations filles équivalentes des populations semi-cristallisées) et d'une partie cristallisée. Le nombre caractéristique de segments $\mathscr{N}$ de la partie amorphe peut être calculé par la définition donnée

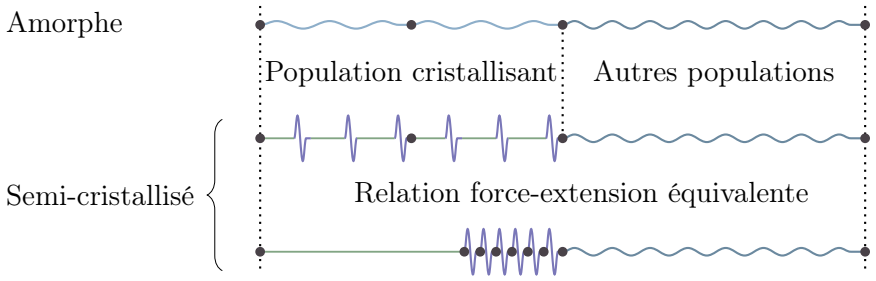


FIGURE V.4 – Représentation de la chaîne hétérogène semi-cristallisée (avant la relaxation). La chaîne représentative inhomogène amorphe est constituée ici de trois populations (a), dont une cristallise (b). Les segments cristallisés sont regroupés en « bout de chaîne », formant une chaîne représentative hétérogène ayant une unique portion amorphe (inhomogène) et une portion cristalline (c).

par l'équation (III.17) car toutes les populations se déforment à force égale, et la partie cristallisée est composée de $\mathscr{N}_c$ segments, égale à la somme des segments cristallisés de toutes les populations semi-cristallisées, convertie en nombre de segments représentatifs de longueur $\mathscr{B}$ (équation (III.20)).

Nous utilisons pour l'extension globale de la chaîne représentative hétérogène la même définition par addition de distances entre extrémités utilisée à l'équation (III.14) pour une chaîne représentative inhomogène :

$$\lambda = \frac{\ell_{\text{am}} + \ell_c}{\ell_0} = \frac{\lambda_{\text{am}}\sqrt{\mathscr{N}}\mathscr{B} + \mathscr{N}_c\mathscr{B}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}\mathscr{B}} = \frac{\lambda_{\text{am}}\sqrt{\mathscr{N}} + \mathscr{N}_c}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} \tag{V.4}$$

avec ℓ_{am} la distance entre extrémités de la partie amorphe de la chaîne (chaîne représentative fille équivalente), ℓ_c celle de la partie cristallisée, et ℓ_0 celle de la chaîne à l'état initial non déformé. $\mathscr{N}^{\{0\}}$ est le nombre caractéristique de segments de la chaîne représentative à l'état initial totalement amorphe, de segment représentatif $\mathscr{B}$. Cette expression permet notamment, pour une extension globale λ donnée, d'exprimer l'extension de la partie amorphe λ_{am} connaissant $\mathscr{N}$, $\mathscr{N}^{\{0\}}$ et $\mathscr{N}_c$. Notons que les grandeurs $\mathscr{N}$ et $\mathscr{N}_c$ dépendent de l'état dans lequel se trouve la matière à l'instant considéré (degré d'avancement de la cristallisation), et que la représentation de cette chaîne représentative hétérogène est, avec l'utilisation des nombres caractéristiques de segments, identique à celle d'une unique chaîne statistique semi-cristallisée.

Définition du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité χ_c de la chaîne représentative se définit naturellement comme le quotient du nombre de segments cristallisés sur le nombre total de segments :

$$\chi_c = \frac{\mathscr{N}_c}{\mathscr{N}^{\{0\}}}\,, \tag{V.5}$$

ainsi que la fraction amorphe complémentaire $\chi_{\text{am}} = \mathscr{N}/\mathscr{N}^{\{0\}}$ comme le fait Flory dans son modèle de chaîne semi-cristallisée [Flory 47]. Cependant, l'équation (V.4)

écrite sous la forme :

$$\lambda = \frac{\sqrt{\mathscr{N}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\lambda_{\text{am}} + \frac{\sqrt{\mathscr{N}_c}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\sqrt{\mathscr{N}_c} \tag{V.6}$$

où $\sqrt{\mathscr{N}_c}$ est l'extension maximale que peut atteindre une $\mathscr{N}_c$-chaîne (c'est en quelque sorte la façon dont nous l'avons définie) et une identification avec l'équation $\lambda = (1-\chi)\lambda_{\text{am}}+\chi\lambda_\chi$ (où χ est le taux de cristallinité et λ_χ est, d'après l'article, l'extension dans la phase cristalline, proche de $\lambda_{\max}$), proposée par Albouy *et al.* [Albouy 15] et semblable à une loi des mélanges sur l'extension, suggère de définir les grandeurs suivantes :

$$\chi'_c = \frac{\sqrt{\mathscr{N}_c}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} \quad \text{et} \quad \chi'_{\text{am}} = \frac{\sqrt{\mathscr{N}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} \tag{V.7}$$

où χ'_c est le taux de cristallinité « linéaire » et χ'_{am} est la fraction « linéaire » amorphe. Ces grandeurs χ'_c et χ'_{am} sont en effet définies comme les fractions de la distance entre extrémités qu'aurait une chaîne de $\mathscr{N}_c$, respectivement $\mathscr{N}$, segments *au repos* par rapport à la distance entre extrémités d'une chaîne initiale.

Le nombre caractéristique de segments d'une chaîne représentative n'étant pas égal à la simple somme des segments de Kuhn, faisons le lien des grandeurs précédemment définies avec le taux de cristallinité massique « réel » défini comme la fraction du nombre de segments de Kuhn (somme du nombre de segments de Kuhn cristallisés sur la somme du nombre de segments de Kuhn amorphes initiaux), en commençant avant cela par le ratio des nombres de segments amorphes dans le système :

$$\begin{aligned}\frac{\sum \phi_i N_i}{\sum \phi_i^{\{0\}} N_i} &= \frac{\sqrt{\mathscr{N}}\sum \phi_i\sqrt{N_i}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}\sum \phi_i^{\{0\}}\sqrt{N_i}} = \sqrt{\frac{\mathscr{N}}{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\frac{\phi_i\sqrt{N_i}}{\sum \phi_i^{\{0\}}\sqrt{N_i}} \\ &= \Phi_{\text{am}}\sqrt{\frac{\mathscr{N}}{\mathscr{N}^{\{0\}}}} = \Phi_{\text{am}}\chi'_{\text{am}} = \Phi_{\text{am}}\sqrt{\chi_{\text{am}}}\end{aligned} \tag{V.8}$$

avec Φ_{am} le ratio des distances entre extrémités *au repos* de la portion amorphe et de la chaîne représentative totale. Nous observons que la quantité $\sqrt{\mathscr{N}/\mathscr{N}^{\{0\}}}$ apparaît assez naturellement et que Φ_{am} est en quelque sorte une grandeur permettant de transposer le taux de cristallinité « réel » aux grandeurs en distances entre extrémités ou en segments représentatifs. De la même façon, comme $\mathscr{N}_c$ est défini égal à la somme des N_c segments de Kuhn cristallisés convertie en segments représentatifs, le taux de cristallinité massique s'écrit :

$$\begin{aligned}\frac{N_c}{\sum \phi_i^{\{0\}} N_i} &= \frac{\mathscr{N}_c\mathscr{B}/b}{\sum \phi_i^{\{0\}} N_i} = \frac{\mathscr{N}_c\sum(\phi_i^{\{0\}}\sqrt{N_i})/\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}{\sum \phi_i^{\{0\}} N_i} = \sqrt{\frac{\mathscr{N}_c}{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\sqrt{\frac{\mathscr{N}_c}{\mathscr{N}^{\{0\}}}} \\ &= \Phi_c\sqrt{\frac{\mathscr{N}_c}{\mathscr{N}^{\{0\}}}} = \Phi_c\chi'_c = \Phi_c\sqrt{\chi_c}\end{aligned} \tag{V.9}$$

faisant apparaître la quantité $\sqrt{\mathscr{N}_c/\mathscr{N}^{\{0\}}}$, « ajustée » par la fraction Φ_c de la distance entre extrémités *au repos* de la portion cristallisée de la chaîne représentative sur celle de la chaîne initiale.

Comme le soulignent Albouy *et al.* [Albouy 05], la question de la définition du taux de cristallinité n'est pas nouvelle, et dans la suite du modèle, nous gardons la définition $\chi_c = \mathscr{N}_c/\mathscr{N}^{\{0\}}$ du taux de cristallinité, sachant que nous pourrons le transposer en taux de cristallinité massique usuel (néanmoins transposé aux segments de Kuhn) à l'aide de l'équation (V.9). Notons par ailleurs que les définitions proposées à l'équation (V.7) encourageraient à croire que $\sqrt{\mathscr{N}} + \sqrt{\mathscr{N}_c} = \sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}$, mais rien ne dit *a priori* cela est vrai dans notre cas, ni que $\mathscr{N} + \mathscr{N}_c = \mathscr{N}^{\{0\}}$ et nous nous garderons d'utiliser les relations $\chi'_{\text{am}} = 1 - \chi'_c$ ou $\chi_{\text{am}} = 1 - \chi_c$.

Quantification de la relaxation

Dans le modèle de cristallisation sous tension d'une chaîne proposé par Flory [Flory 47], les chaînes relaxent lorsque les cristallites apparaissent. La distance formée par la somme de segments alignés dans la direction de traction étant plus grande que celle constituée par les mêmes segments sur la chaîne amorphe à une déformation quelconque, il est aisé d'appréhender ce phénomène. Bien que le calcul ne soit pas utile dans la suite, nous proposons dans ce paragraphe de quantifier cette relaxation dans le cas de la chaîne représentative en se donnant une déformation globale λ à laquelle se produit la cristallisation et qui reste constante. En effet, intégrée dans un modèle de type *full-network*, les deux extrémités de la chaîne représentative sont fixées par la déformation de la sphère unitaire, obligeant la distance entre extrémités (et donc l'extension) a rester inchangée à l'instant où se produit la cristallisation (sans même considérer le modèle tridimensionnel, nous pouvons supposer qu'il s'agit de la distance entre les deux extrémités que nous imposons lorsqu'on déforme la chaîne représentative). En revanche, ce n'est pas le cas des populations composant la chaîne représentative, dont les distances entre extrémités et extensions peuvent varier en fonction du taux de cristallinité, et ce simultanément d'une quantité différente pour chaque population. Il est donc plus simple de rendre compte de la relaxation par le biais d'une diminution de la force que par calcul du changement d'extension de la partie restant amorphe (d'autant plus que la chaîne représentative n'étant pas affine, ce calcul n'est pas trivial et demande de connaître la composition du système).

Ainsi, d'un état totalement amorphe de $\mathscr{N}^{\{0\}}$ segments, la chaîne prend une nouvelle configuration de $\mathscr{N}_c > 0$ segments cristallisés et $\mathscr{N}$ segments amorphes, le tout ayant une extension globale λ donnée (dans le cas d'une chaîne représentative déjà partiellement cristallisée, il suffit d'en considérer la portion amorphe). Les forces de la chaîne dans les deux cas sont :

$$f(\mathscr{N}^{\{0\}}, \lambda) = \frac{kT}{b}\mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\right) \tag{V.10}$$

pour l'état totalement amorphe, et :

$$f(\mathscr{N}, \lambda_{\text{am}}) = \frac{kT}{b}\mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{\text{am}}}{\sqrt{\mathscr{N}}}\right) \tag{V.11}$$

pour l'état semi-cristallisé. La fonction de Langevin inverse étant strictement croissante sur $[0, 1[$, nous avons $f(\mathscr{N}^{\{0\}}, \lambda) > f(\mathscr{N}, \lambda_{\text{am}})$ si et seulement si $\lambda/\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} >$

$\lambda_{\text{am}}/\sqrt{\mathscr{N}}$. La différence entre ces deux grandeurs est :

$$\begin{aligned}\frac{\lambda}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} - \frac{\lambda_{\text{am}}}{\sqrt{\mathscr{N}}} &= \frac{\lambda}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} - \frac{\lambda\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} - \mathscr{N}_c}{\mathscr{N}} \\ &= \frac{\mathscr{N}_c\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} + \lambda(\mathscr{N} - \mathscr{N}^{\{0\}})}{\mathscr{N}\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} = \frac{\mathscr{N}_c(\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} - \lambda)}{\mathscr{N}\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}},\end{aligned} \tag{V.12}$$

qui est positive tant que $\lambda < \sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}$, auquel cas la relaxation a bien lieu à l'échelle de la chaîne représentative (il conviendra de vérifier que cette inégalité est respectée dans notre modèle). Pour les populations restant amorphes, la diminution d'extension peut être exprimée en se souvenant que les extensions normalisées sont les mêmes que celles de la chaîne représentative :

$$\Delta\lambda_i = \frac{\lambda_{\text{am}}}{\sqrt{\mathscr{N}}}\sqrt{N_i} - \frac{\lambda}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\sqrt{N_i} = -\sqrt{N_i}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} - \frac{\lambda_{\text{am}}}{\sqrt{\mathscr{N}}}\right) \tag{V.13}$$

qui contient la quantité calculée précédemment. Quant aux populations semi-cristallisées, il faut connaître la longueur des chaînes filles équivalentes pour effectuer le calcul, qui n'est pas poursuivi ici. Notons cependant qu'il n'est pas exclu que $\Delta\lambda_i > 0$ et que ces populations ne relaxent pas (s'allongent au contraire), comme illustré sur la figure V.5. Rappelons pour conclure que l'unique grandeur restant constante dans ce

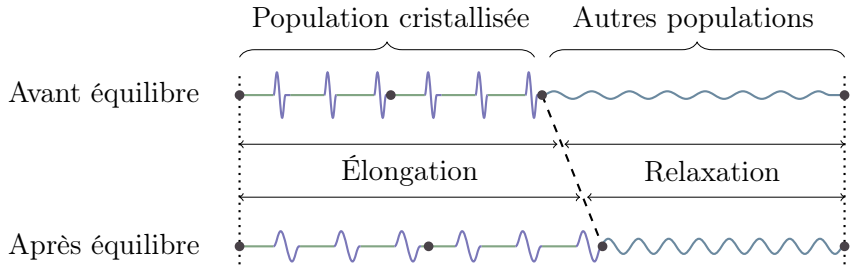


FIGURE V.5 – Représentation de la relaxation des chaînes des populations amorphes et de l'élongation des chaînes de la population ayant cristallisé, avant et après équilibre à l'instant de la cristallisation.

calcul de relaxation est la distance entre extrémités de la chaîne représentative (entière), équivalente à son extension globale. Toutes les autres grandeurs, en particulier la force et les extensions des populations, sont des variables du problème.

1.2. 3D : mise en œuvre du modèle *full-network*

Le modèle *full-network* permet, de la connaissance du comportement d'une chaîne représentative, de construire un modèle 3D. Il s'agit d'intégrer la densité d'énergie sur toutes les directions de l'espace : le cas connu amorphe est rappelé avant d'y introduire les changements liés à la phase cristalline.

Calcul des contraintes : cas d'une déformation sans cristallisation

Nous présentons tout d'abord le cadre mathématique pour la déformation d'un matériau restant totalement amorphe. Soit un point matériel d'un corps ; à l'échelle du volume élémentaire représentatif, ce point est assimilé à une sphère unitaire. Le vecteur unitaire définissant une direction de l'espace est noté de façon générique $\mathbf{u}$. Soit $\mathbf{F}$ le gradient de la transformation en ce point. Pour un matériau considéré homogène, isotrope, hyperélastique et incompressible, le tenseur de Cauchy s'écrit :

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \bar{\boldsymbol{\sigma}} = -p\mathbf{I} + \frac{\partial W}{\partial \mathbf{F}}\mathbf{F}^T \tag{V.14}$$

avec p la pression hydrostatique induite par l'hypothèse d'incompressibilité, $\mathbf{I}$ le tenseur identité 3×3, W la densité d'énergie de déformation par unité de volume non déformé, et $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$ la partie déviatorique de la contrainte. Dans le cadre du modèle type *full-network*, W peut être obtenue par intégration des énergies de déformation $\bar{w}$ de chaque direction (chaîne représentative) sur la sphère unitaire [Wu 93], soit :

$$W(\mathbf{F}) = \frac{1}{|\mathscr{S}|}\iint_{\mathscr{S}} \bar{w}(\lambda(\mathbf{u}))\mathrm{d}^2\Omega(\mathbf{u}) = \langle \bar{w}(\lambda)\rangle \tag{V.15}$$

où $\lambda(\mathbf{u})$ est l'extension de la chaîne représentative de la direction $\mathbf{u}$, définie par $\lambda(\mathbf{u}) = ||\mathbf{F}\mathbf{u}||$ et $\mathrm{d}^2\Omega$ son angle solide. La notation $\langle\,\cdot\,\rangle$ est utilisée pour exprimer une valeur moyenne sur la sphère unitaire $\mathscr{S}$: $\langle\,\cdot\,\rangle = \frac{1}{|\mathscr{S}|}\iint_{\mathscr{S}} \cdot\, \mathrm{d}^2\Omega$.

La dérivée de l'énergie par rapport à $\mathbf{F}$ nécessaire au calcul de $\boldsymbol{\sigma}$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\frac{\partial W}{\partial \mathbf{F}} &= \left\langle \frac{\partial \bar{w}}{\partial \mathbf{F}} \right\rangle = \left\langle \frac{d\bar{w}}{d\lambda(\mathbf{u})}\frac{\partial \lambda(\mathbf{u})}{\partial \mathbf{F}} \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{d\bar{w}}{d\lambda(\mathbf{u})}\frac{1}{\lambda(\mathbf{u})}\mathbf{F}\mathbf{u}\otimes\mathbf{u} \right\rangle = \mathbf{F}\left\langle \frac{d\bar{w}}{d\lambda(\mathbf{u})}\frac{1}{\lambda(\mathbf{u})}\mathbf{u}\otimes\mathbf{u} \right\rangle .\end{aligned} \tag{V.16}$$

Ceci nécessite le calcul de la dérivée de $\bar{w}(\lambda)$, qui est la somme pondérée de celles des populations :

$$\bar{w}(\lambda) = n_0 \sum_{i\in I} \phi_i w_i(\lambda_i)\,, \tag{V.17}$$

où n_0 est le nombre de chaînes considérées dans une direction (densité de chaînes), w_i représente l'énergie induite par la déformation d'une N_i-chaîne, et, pour rappel, $\sum_{i\in I}\phi_i = 1$. La dérivée est alors égale à :

$$\frac{d\bar{w}}{d\lambda} = n_0 \sum_{i\in I} \phi_i \frac{\partial w_i(\lambda_i)}{\partial \lambda} = n_0 \sum_{i\in I} \phi_i \frac{dw_i}{d\lambda_i}\frac{\partial \lambda_i}{\partial \lambda}\,. \tag{V.18}$$

avec $dw_i/d\lambda_i = (dw_i/dl_i)(dl_i/d\lambda_i) = f\sqrt{N_i}b$. En invoquant par ailleurs l'égalité des extensions normalisées, nous avons $\lambda_i = \lambda\sqrt{N_i/\mathscr{N}}$ et $\partial\lambda_i/\partial\lambda = \sqrt{N_i/\mathscr{N}}$ pour tout $i \in I$ et avec $\mathscr{N}$ le nombre caractéristique de segments de la chaîne représentative. Ainsi :

$$\frac{d\bar{w}}{d\lambda} = n_0 \sum_{i\in I} \phi_i f\sqrt{N_i} b \frac{\sqrt{N_i}}{\sqrt{\mathscr{N}}} = n_0 \sum_{i\in I} \frac{\phi_i N_i}{\sqrt{\mathscr{N}}} kT\mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{\mathscr{N}}}\right). \tag{V.19}$$

La partie déviatorique du tenseur de Cauchy est donc :

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{F} \left\langle \left\{ \frac{n_0 \sum \phi_i N_i}{\sqrt{\mathscr{N}}} kT \right\} \frac{1}{\lambda(\mathbf{u})} \mathscr{L}^{-1} \left(\frac{\lambda(\mathbf{u})}{\sqrt{\mathscr{N}}} \right) \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} \right\rangle \mathbf{F}^T \tag{V.20}$$

dont le facteur entre crochets courbes {} peut être sorti de la moyenne $\langle \cdot \rangle$ dans le cas d'un réseau isotrope [1]. Le tenseur de Cauchy total est finalement le suivant :

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \mathbf{F} \left\langle \frac{n_0 \sum \phi_i N_i}{\sqrt{\mathscr{N}}} kT \frac{1}{\lambda(\mathbf{u})} \mathscr{L}^{-1} \left(\frac{\lambda(\mathbf{u})}{\sqrt{\mathscr{N}}} \right) \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} \right\rangle \mathbf{F}^T \tag{V.21}$$

et la contrainte nominale est :

$$\mathbf{P} = J\mathbf{F}^{-1}\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{F}^{-1} + \left\langle \frac{n_0 \sum \phi_i N_i}{\sqrt{\mathscr{N}}} kT \frac{1}{\lambda(\mathbf{u})} \mathscr{L}^{-1} \left(\frac{\lambda(\mathbf{u})}{\sqrt{\mathscr{N}}} \right) \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} \right\rangle \mathbf{F}^T \tag{V.22}$$

avec J le déterminant de $\mathbf{F}$, ici égal à 1 par hypothèse d'incompressibilité. Notons que $\sum_{i \in I} \phi_i N_i$, par définition de ϕ_i, correspond au nombre de segments dans la chaîne représentative et $n_0 \sum_{i \in I} \phi_i N_i$ celui dans une direction. Ainsi, la grandeur $n_0 \sum \phi_i N_i / \mathscr{N}$ est la densité moyenne de chaînes représentatives dans une direction, que nous pouvons noter ν. Ces résultats sont ceux d'un modèle *full-network* standard, adapté au cas de chaînes représentatives inhomogènes.

Calcul des contraintes : prise en compte de la cristallisation

Nous reprenons ici le raisonnement précédent en y incluant la cristallisation. Il s'agit essentiellement de déterminer où intervient le fait que seule la chaîne amorphe participe à l'énergie de déformation. Malgré le changement de volume qu'engendre la cristallisation par différence de densité avec l'amorphe, nous maintenons l'hypothèse d'incompressibilité [2].

1. Nous devrions également ajouter la dépendance à $\mathbf{u}$ de $\mathscr{N}$, ϕ_i et n_0 dans l'écriture du cas anisotrope pour plus de rigueur ($\mathscr{N}(\mathbf{u})$, $\phi_i(\mathbf{u})$ et $n_0(\mathbf{u})$).

2. L'hypothèse d'incompressibilité de la matière est à justifier car la densité de la phase cristalline est plus élevée que celle de la phase amorphe. D'après Wood et Bekkedahl *et al.* [Wood 46], le changement de volume pour du caoutchouc non vulcanisé cristallisant entre -50 et 15 °C est entre 2 et 2.7 %. Sachant que la cristallisation est favorisée dans cette gamme de température (notamment autour de -25 °C), nous pouvons supposer que le changement de volume n'est pas plus important lors de la cristallisation sous tension (pour laquelle le taux de cristallinité ne dépasse pas 25 % dans les conditions étudiées). Par ailleurs, Leitner en 1955 suggère qu'à un taux de 10 % de cristallinité correspond 1 % de changement de volume [Leitner 55], ce qui mène également à un changement de 2,5 % pour les 25 % de cristallinité de cristallisation sous tension. Pour finir, Smith et Hanna proposent comme valeur de densité de phase cristalline $0,950$ g/cm^3 environ [Smith 41], tandis que celle de l'amorphe est autour de $0,910$ g/cm^3 [Mark 06]. Si un quart du volume initial cristallise, le changement de volume est alors en théorie de moins de 1 %. Bien que le changement de volume soit effectivement non nul, nous pouvons raisonnablement considérer le caoutchouc naturel comme étant incompressible, même dans un état semi-cristallisé.

C'est dans l'équation (V.18) que nous pouvons utilement faire apparaître l'extension de la partie amorphe de la chaîne représentative λ_{am} :

$$\begin{aligned}\frac{d\bar{w}}{d\lambda} &= n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{e\}} \frac{\partial w_i(\lambda_i)}{\partial \lambda} = n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{e\}} \frac{dw_i(\lambda_i)}{d\lambda_i} \frac{\partial \lambda_i}{\partial \lambda_{\text{am}}} \frac{\partial \lambda_{\text{am}}}{\partial \lambda} \\ &= n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{e\}} f\sqrt{N_i} b \frac{\sqrt{N_i}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}} \frac{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}} \end{aligned} \tag{V.23}$$

où l'exposant $\{e\}$ indique que les grandeurs concernées sont prises à l'état de la matière adéquat (défini de façon plus rigoureuse dans la section suivante). Il est important ici de noter que ϕ_i varie en fonction de la déformation [3] (d'où la notation $\phi_i^{\{e\}}$) et que $n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{e\}} N_i$ est égal au nombre de segments amorphes dans le volume considéré (populations amorphes et populations filles équivalentes pour les populations cristallisées). Si le nombre caractéristique de segments (évoluant au fur et à mesure que la cristallisation avance) de la chaîne représentative est noté $\mathscr{N}^{\{e\}}$, alors :

$$\frac{d\bar{w}}{d\lambda} = \frac{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}} \frac{n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{e\}} N_i}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}} kT \mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{\text{am}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}}\right), \tag{V.24}$$

soit, en utilisant les relations établies à l'équation (V.8) :

$$\frac{d\bar{w}}{d\lambda} = \Phi_{\text{am}} \frac{n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{0\}} N_i}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}} kT \mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{\text{am}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}}\right) \tag{V.25}$$

où Φ_{am} est le ratio des distances entre extrémités au repos de la portion armophe de la chaîne représentative, défini à l'équation (V.7). Cette expression indique que l'énergie de déformation des chaînes semi-cristallisées de portion amorphe ayant $\mathscr{N}^{\{e\}}$ segments (dans le réseau consitutué de $n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{0\}} N_i$ segments) est égale à celle du réseau de $\mathscr{N}^{\{e\}}$-chaînes constitué d'un même nombre total de segments (équation (V.19)) calculée à l'extension adéquate λ_{am} et pondérée par le facteur Φ_{am} (qui peut être vu comme la traduction en fraction « linéaire » du nombre de segments considéré sur le nombre de segments total $n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{0\}} N_i$). Cela mène au tenseur de Cauchy suivant :

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \mathbf{F}\left\langle \Phi_{\text{am}} \frac{n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{0\}} N_i}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e(\mathbf{u})\}}}} kT \frac{1}{\lambda(\mathbf{u})} \mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{\text{am}}(\mathbf{u})}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e(\mathbf{u})\}}}}\right) \mathbf{u}\otimes\mathbf{u} \right\rangle \mathbf{F}^T, \tag{V.26}$$

$$= -p\mathbf{I} + \mathbf{F}\langle \Upsilon_u \mathbf{u}\otimes\mathbf{u}\rangle \mathbf{F}^T, \tag{V.27}$$

et le taux de cristallinité total s'écrit simplement $\chi_{c,tot} = \langle \chi_c^{\{e(\mathbf{u})\}} \rangle$.

De façon pratique et déjà dans le cas amorphe, l'intégration numérique de la contrainte est obtenue en choisissant une méthode d'intégration qui choisit des points

3. Les précisions et précautions à prendre pour son calcul sont données après l'équation (V.30). Notons que la somme des ϕ_i à un état $\{e\}$ n'est égal à 1 qu'à l'état totalement amorphe $\{0\}$.

particuliers sur la sphère unitaire. Trois de ces méthodes sont rappelées et discutées par Verron dans la référence [Verron 15].

Représentation du modèle* full-network *hétérogène

Le résultat final du modèle *full-network* amorphe appliqué à une chaîne inhomogène peut en fait être obtenu sans utiliser les populations en considérant directement la dérivée de la force d'une chaîne représentative utilisant les segments représentatifs $\mathscr{B}$, voire même en ne considérant pas un nombre ν de $\mathscr{N}$-chaînes, mais une unique chaîne de $\nu\mathscr{N}$ segments représentatifs, soit une chaîne par direction dans le modèle tridimensionnel (cette représentation est moins dans l'idée du modèle *full-network* d'origine en ce sens qu'elle efface la notion de densité de chaînes et ne s'applique plus aux cas où une anisotropie s'exprime par celle-ci).

De même, dans la prise en compte de la cristallisation dans le modèle *full-network*, nous pouvons considérer dans chaque direction, un nombre ν de $\mathscr{N}$-chaînes dont chacune est semi-cristallisée de façon identique (même force, même extension). Or comme pour la description de la chaîne représentative hétérogène (figure V.4), il est possible de regrouper « en bout de chaînes » toutes les portions cristallines, et, dans chaque direction, ne considérer qu'une unique portion cristalline (somme des ν portions cristallines) et une unique portion amorphe (somme des ν portions amorphes), laquelle est une chaîne de $\nu\mathscr{N}^{\{e(\mathbf{u})\}}$ segments représentatifs. Autrement dit, il s'agit de considérer une unique chaîne semi-cristallisée par direction.

La figure V.6(a) représente ainsi tout d'abord une coupe de la sphère du modèle

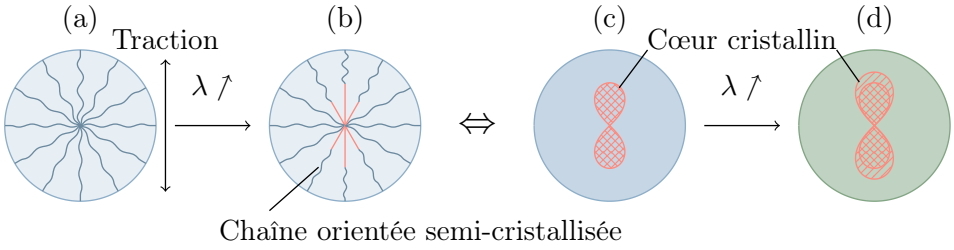


FIGURE V.6 – Représentation de quelques chaînes de la sphère du modèle *full-network* dans un état totalement amorphe (a), puis semi-cristallisé à une extension λ (b). Représentation équivalente de la sphère en deux phases avec un cœur cristallin (hachuré) au centre (c), grandissant avec une cristallisation supplémentaire à une extension plus grande (d). La direction de traction est verticale et les sphères sont représentées non déformées.

full-network dans le plan de traction et quelques chaînes représentatives. Lorsque la sphère se déforme (sens de traction vertical), les chaînes des directions les plus orientées cristallisent. Ceci est représenté, pour quelques chaînes et sur une sphère non déformée par commodité de lecture, sur la figure V.6(b) : les chaînes les plus proches de la direction de traction sont les plus cristallisées, tandis que les chaînes normales au plan de traction restent amorphes. Finalement, généralisé à toutes les directions

sur la figure V.6(c), le modèle *full-network* peut être représenté comme une sphère à deux phases dont le cœur cristallin (*a priori* non sphérique) évolue au fur et à mesure que la déformation progresse. À une extension générale donnée, le comportement du réseau amorphe peut être dissocié du cœur cristallin et parfaitement défini à lui seul (il s'agit de la signification de l'expression (V.25)). Cela a pour conséquence également que nous pouvons prendre un état de la déformation d'extension λ_0 avec un cœur cristallin, et, en considérant qu'il s'agit d'un état de référence (par exemple l'état représenté sur la figure V.6(c)), appliquer des tractions ou des décharges en ne considérant plus que le réseau amorphe (qui peut lui-même cristalliser comme schématisé sur la figure V.6(d)), sachant que le cœur cristallin est stable tant que l'extension n'atteint pas son extension-seuil de fusion, elle-même inférieure à λ_0 (car si les populations cristallisées le sont, cela signifie que $\widehat{\lambda_0}$ est supérieure à leur extension-seuil de cristallisation, et donc supérieure à leur extension-seuil de fusion).

Cette vision nous amène à la section suivante, qui propose une description plus précise et complète de cette observation à l'échelle de la chaîne représentative.

2. Description interprétative de la cristallisation sous tension

De l'assemblage de tous les éléments constituant la construction du comportement thermo-mécanique d'une chaîne représentative cristallisant sous tension, ainsi que du développement d'un algorithme [4] efficace en vue d'une implémentation numérique, a résulté une façon différente d'appréhender ce phénomène. Il s'agit d'un angle de description qui peut être qualifié d'algorithmique et dont l'interprétation physique laisse une moindre place à l'idée d'effet « boule de neige » de la cristallisation que sa représentation conventionnelle. Cette section vise, sans entrer dans le détail des calculs (développés dans la section suivante), à en présenter l'idée générale.

Donnons-nous pour cela une chaîne représentative de distribution initiale de longueurs de chaîne connue, et une extension λ, avec pour objectif de calculer la force et le taux de cristallinité correspondants. La méthode classique consiste à atteindre cette extension λ depuis l'état non déformé par une succession d'extensions croissantes, les plus ressérées possible les unes des autres. À chacun de ces pas d'extension, chaque population du système est testée afin de savoir si elle cristallise ou non. D'un changement de phase découle une nouvelle distribution : la force et le taux de cristallisation sont calculés en conséquence, et le pas suivant itère le processus en prenant en compte cette nouvelle configuration de la matière.

Notre vision différente du calcul s'apparente davantage à une définition par morceaux du comportement que par une succession d'états définis par récurrence. Avant toute connaissance de la distribution de longueurs de chaînes, les conditions de cristallisation et de fusion choisies permettent le calcul des extensions-seuils normalisées $\widehat{\lambda_{ci}}$ et $\widehat{\lambda_{fi}}$ des populations (ainsi que les N_{ci} correspondants) indépendamment les unes des autres. Celles-ci sont représentées sur la figure V.7. Dans un réseau inhomogène, par hypothèse de déformation à force égale, les chaînes de ces populations ont

4. L'algorithme sera décrit dans la section 3 suivante.

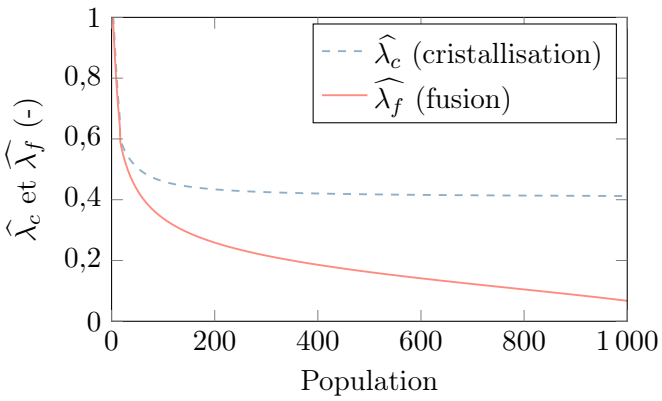


FIGURE V.7 – Extensions-seuils normalisées de cristallisation et de fusion des populations, numérotées par le nombre N de segments des N-chaînes qui les constituent.

toutes simultanément la même extension normalisée, c'est-à-dire que la courbe de cristallisation de la figure V.7 fournit l'ordre de cristallisation des populations (dans notre cas, des chaînes les plus longues aux plus courtes), et même à quelle extension normalisée (de sa partie amorphe, par définition) la chaîne représentative change de distribution. Appelons *états du système*, notés $\{e\}$, ces configurations successives de la matière engendrées par la cristallisation de chacune des populations. La figure V.8 décrit un exemple avec six populations (A à F, dans l'ordre de longueur des chaînes)

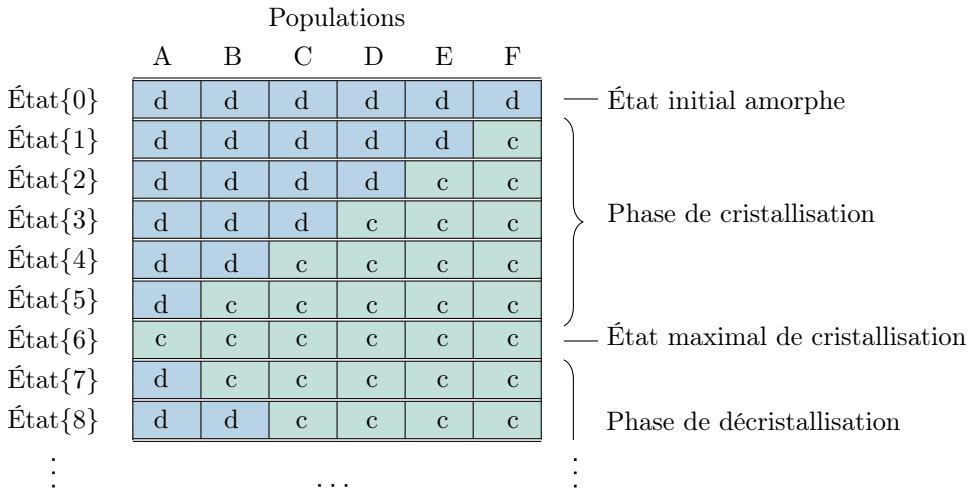


FIGURE V.8 – Exemple des états successifs de six populations A, B, C, D, E et F.

cristallisant dans l'ordre F, E, D, C, B, A et décristallisant dans l'ordre alphabétique.

En se donnant à présent une distribution de longueurs de chaîne, nous savons précisément calculer pour chaque état $\{e\}$ du système, la nouvelle distribution (po-

pulations amorphes et populations filles) et le nombre de segments cristallisés ; de ces connaissances découlent celles de $\mathscr{N}^{\{e\}}$ et $\mathscr{N}_c^{\{e\}}$, les nombres caractéristiques des parties amorphe et cristalline de la chaîne représentative à l'état $\{e\}$. En utilisant la relation $\lambda = (\lambda_{\text{am}}\sqrt{\mathscr{N}} + \mathscr{N}_c)/\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}$, nous pouvons alors écrire que :

$$\begin{cases} f = \dfrac{kT}{b}\mathscr{L}^{-1}\left(\dfrac{\lambda_{\text{am}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}}\right) = \dfrac{kT}{b}\mathscr{L}^{-1}\left(\dfrac{\lambda\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} - \mathscr{N}_c^{\{e\}}}{\mathscr{N}^{\{e\}}}\right) \\ \chi_c = \dfrac{\mathscr{N}_c^{\{e\}}}{\mathscr{N}^{\{0\}}} \end{cases} \tag{V.28}$$

sur l'intervalle $[\lambda_c^{\{e\}}, \lambda_c^{\{e+1\}}[$ avec :

$$\begin{aligned} \lambda_c^{\{e\}} &= \frac{(\lambda_c^{\{e\}})_{\text{am}}\sqrt{\mathscr{N}^{\{e-1\}}} - \mathscr{N}_c^{\{e-1\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} = \frac{\widehat{\lambda_c^{\{e\}}}\mathscr{N}^{\{e-1\}} - \mathscr{N}_c^{\{e-1\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} \\ &= \frac{\widehat{\lambda_{c\bar{e}}}\mathscr{N}^{\{e-1\}} - \mathscr{N}_c^{\{e-1\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} \end{aligned} \tag{V.29}$$

avec $\bar{e}$ l'indice de la population dont la cristallisation induit ce changement d'état [5] et *am* l'indication que l'extension est celle de la portion amorphe de la chaîne. Le même raisonnement peut être appliqué à la décharge avec les extensions-seuils de fusion. Le problème initial se résume à la recherche de l'intervalle dans lequel se trouve l'extension λ donnée. Ceci mène à la donnée de $\{e\}$ « contenant » celles de $\mathscr{N}^{\{e\}}$ et $\mathscr{N}_c^{\{e\}}$, aboutissant simplement à la force et au taux de cristallinité par les expressions du système (V.28).

Ces observations se ramènent finalement au fait que par cette approche, les seules connaissances de la distribution initiale et des conditions de cristallisation et de fusion suffisent à définir complètement les fonctions f et χ_c par morceaux [6] : les valeurs pour une extension donnée sont fournies par le système d'équations (V.28) sans avoir à effectuer les calculs pour une suite de pas d'extension précédents. Sur chacun de ces intervalles, la chaîne se divise en une portion cristalline stable d'une part, et une portion amorphe d'autre part ayant un comportement qui lui est propre (elle peut se déformer et elle-même cristalliser davantage, amenant à l'état supérieur qui pour elle sera l'état $\{1\}$). La clef de ce raisonnement réside dans les données de la figure V.7 : nous pouvons appeler l'ensemble des deux courbes *courbe générique*, insistant sur le fait qu'elles ne dépendent pas d'une distribution de longueurs de chaîne, et que leur donnée permet de connaître, pour un réseau initial, toutes les configurations que celui-ci prendra au cours de la déformation. Nous pouvons remarquer par ailleurs qu'en inversant les axes, la courbe générique ressemble légèrement à une courbe

5. Des précisions concernant le choix des exposants $\{e\}$ dans le calcul seront données ultérieurement.

6. Nous pourrions également définir les fonctions $f^{\{e\}} : \lambda \mapsto \frac{kT}{b}\mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}{\mathscr{N}^{\{e\}}}\lambda - \frac{\mathscr{N}_c^{\{e\}}}{\mathscr{N}^{\{e\}}}\right)$ pour chaque état $\{e\}$.

de taux de cristallinité observée expérimentalement (taux de cristallinité tracé en fonction de l'extension). La figure V.9 montre en effet que celle-ci est obtenue par

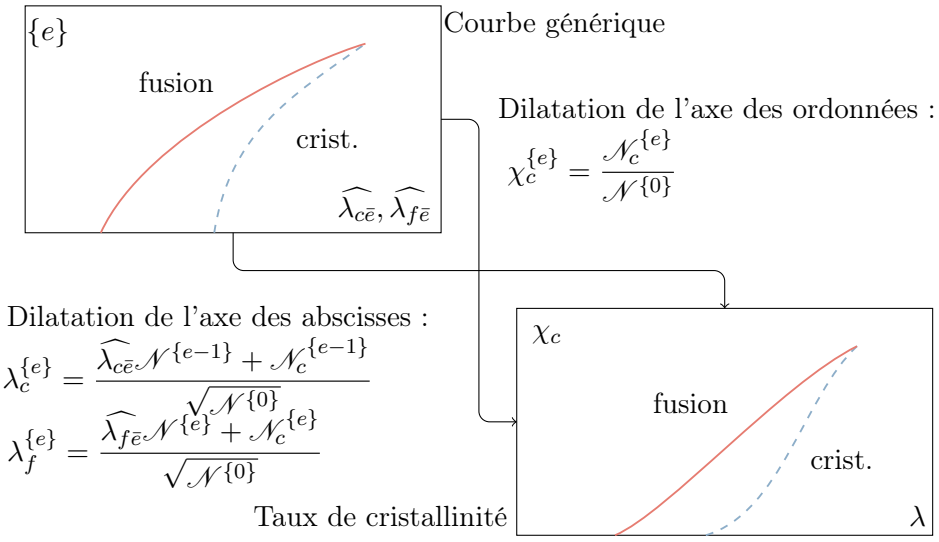


FIGURE V.9 – Principe de dilatation des axes de la courbe générique.

des dilatations particulières des axes (inversés sur le schéma en haut à gauche) de la figure V.7. Les annotations de la figure V.10 visent à illustrer les dilatations sur l'exemple des populations A à F. À chaque état $\{e\}$ représenté à gauche correspond un taux de cristallinité $\chi_c^{\{e\}}$ dont le passage de l'un à l'autre se fait par une variation de $\mathscr{N}_{c\bar{e}}/\mathscr{N}_{\{0\}}$ (représenté à droite pour la population D : $\mathscr{N}_{c\bar{e}} = \mathscr{N}_{c\bar{D}}$). Ensuite, à l'aide des $\mathscr{N}_c^{\{e\}}$ et $\mathscr{N}^{\{e\}}$ de chaque état $\{e\}$, nous pouvons calculer l'extensions-seuil

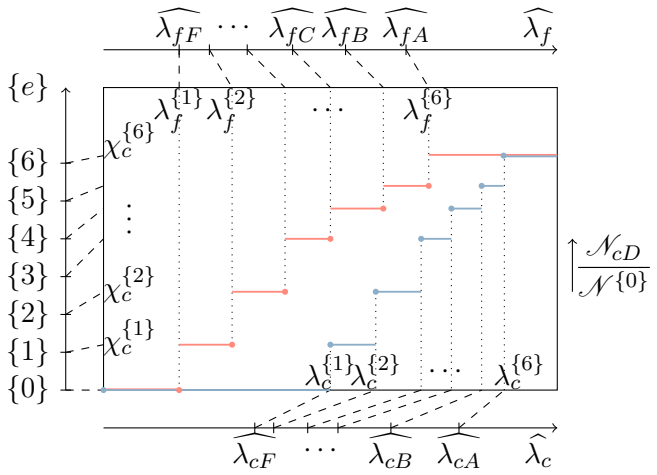


FIGURE V.10 – Détails de la dilatation des axes sur un exemple de six populations A, B, C, D, E et F.

globale $\lambda_c^{\{e\}}$ de cristallisation à partir son extension-seuil normalisée $\widehat{\lambda_{c\bar{e}}}$ (axes du bas) et l'extension-seuil globale de la même façon (axe du haut). La courbe obtenue est, par construction, définie par morceaux et constante sur chaque intervalle : avec davantage de populations et des intervalles plus petits, la courbe apparaîtra plus « lisse ».

3. Algorithme

Tous les éléments théoriques constituant le modèle sont à présent réunis. Dans la présente section, nous décrivons l'algorithme proposé pour l'implémentation numérique, et en profitons pour préciser ou commenter des aspects du calcul omis jusqu'à présent. Cette description sert également de synthèse des idées originales que nous avons voulu inclure dans le modèle. Celles-ci sont notamment :

- l'inhomogénéité de la chaîne représentative amorphe (distribution de longueurs de chaîne et hypothèse de déformation à force égale ; chapitre III) ;
- l'hétérogénéité de la chaîne représentative induite par sa cristallisation (définition des grandeurs associées et des populations filles ; section 1.1) ;
- la définition des extensions-seuils de cristallisation et de fusion (chapitre IV) ;
- l'adaptation du modèle *full-network* au cas semi-cristallisé (section 1.2).

Tous ces éléments, excepté le dernier, sont de surcroît les ingrédients d'une nouvelle conception de la cristallisation sous tension fondée sur la définition d'états successifs de la matière (section 2).

Avant de présenter l'algorithme que nous proposons, voici d'abord un algorithme intuitif d'après les éléments du modèle proposé :

1. Appliquer un gradient de déformation $\mathbf{F}$ à la sphère unitaire et en déduire les extensions et forces des chaînes représentatives dans chaque direction (point d'intégration).
2. Pour chaque chaîne représentative :
   (a) calculer l'extension de chaque population à partir de la force [7] ;
   (b) calculer, pour chaque population, les tailles de maille et les tailles de germe critique pour appliquer les conditions de cristallisation et de fusion ;
   (c) en déduire si des cristallites apparaissent ou disparaissent dans chacune des populations ;
   (d) assembler les résultats de toutes les populations (déduire la nouvelle extension de la chaîne représentative, son taux de cristallinité, son nombre caractéristique de segments).
3. Assembler les résultats de toutes les chaînes représentatives pour en déduire le tenseur des contraintes et le taux de cristallinité total.

7. Le passage de l'étape 2 à l'étape 3(a) se fait en fait sans passer par la force avec seulement l'égalité des extensions normalisées.

Cette méthode suit un déroulement identique à celui du raisonnement naturel, mais s'avère coûteuse en temps de calcul en raison de l'inévitable grand nombre de comparaisons à effectuer : les extensions de chaque population sont comparées systématiquement aux extensions-seuils (nombre de points d'intégration × nombre de populations × nombre de pas pour atteindre l'extension maximale). De plus, il n'est pas prévisible si le système après la transformation d'une population (cristallisation ou fusion) est à l'équilibre ou non, ce qui demanderait de faire des boucles (sur toute l'étape 2) pour le vérifier et le corriger si nécessaire.

Une volonté de simplification de l'algorithme mène à une possibilité de calculs en amont (*off-line*) qui rend la mise en place du programme moins complexe et moins coûteuse en calcul. La figure V.11 indique la structure générale du nouvel

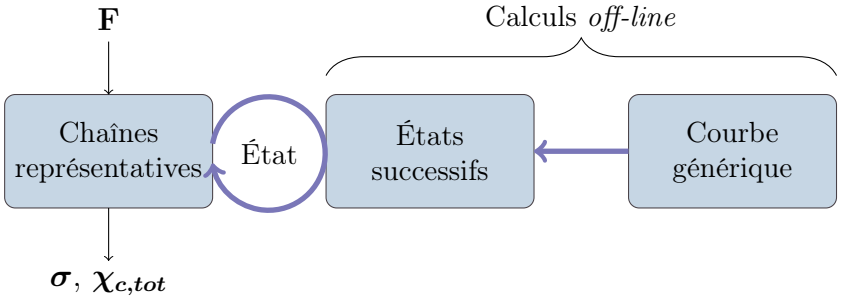


Figure V.11 – Organisation générale de l'algorithme proposé.

algorithme proposé, qui se base naturellement sur l'approche proposée à la section 2. Le but est d'imposer un gradient de déformation $\mathbf{F}$ à une sphère unitaire et d'en déduire le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ et le taux de cristallinité global $\chi_{c,tot}$ (flèche de gauche). Pour cela, nous calculons les données de chaque direction (déterminées par la méthode d'intégration numérique choisie) à l'aide des chaînes représentatives (cadre de gauche). Jusqu'ici, il s'agit du modèle *full-network*. Il convient ensuite de déterminer les caractéristiques de chaque chaîne représentative : pour chacune d'elle, il faut déterminer son état (quelles populations sont cristallisées) dont la recherche est représenté par la boucle fléchée centrale. Les états possibles et les grandeurs correspondantes sont déterminés depuis la courbe générique (cadres de droite). Le cadre en traits pointillés indique la partie des calculs effectués en amont du calcul de déformation *(off-line)*. Voici l'organisation des sections suivantes.

1. Calculs en amont (description de la partie droite de la figure V.11) : sont présentées successivement la construction de la courbe générique et la caractérisation des états successifs d'une chaîne représentative. Celle-ci se décompose en la définition des états successifs, suivie du calcul des grandeurs associées à chaque état. Toute cette section fait directement référence aux idées détaillées à la section 2.
2. Modèle *full-network* semi-cristallisé (description de la partie gauche et de la boucle centrale de la figure V.11) : après un rappel des équations de passage

entre les grandeurs de la sphère unitaire et des chaînes représentatives, la détermination de l'état d'une chaîne représentative est précisé.

3.1. Calculs en amont

Construction de la courbe générique

D'après les conditions définies dans le chapitre IV, les extensions-seuils (de cristallisation et de fusion) d'une population ne dépendent que d'elle-même (taille de maille correspondante et extension locale), c'est-à-dire que les extensions-seuils peuvent, pour toutes les populations, être calculées en amont de tout calcul de déformation, sans même connaître la distribution des populations. Il en est de même pour le nombre de segments des cristallites formées pour chaque population. L'hypothèse de déformation à force égale indiquant qu'à un degré de déformation donné de la chaîne représentative, toutes les populations ont la même extension normalisée, il est plus commode ici de travailler avec ces grandeurs.

(1) Construction de la courbe générique.
Constantes relatives au matériau, supposées connues : ρ, ΔH, M_0, b.
Paramètres : application $\mathscr{M}$ qui à N associe $N^{(m)}$, T, γ, $(\mathscr{G}_c)$, $(\mathscr{G}_f)$.
Entrées : (-)
Sorties : $\widehat{\lambda_{ci}}$, $\widehat{\lambda_{fi}}$, N_{ci} pour tout $i \in I$;
Équations-clefs :

- $\widehat{\lambda_{ci}}$ vérifiant :
$$\mathscr{F}_f(N_i, \widehat{\lambda_{ci}} N_i, T) = \frac{4\gamma^{(1)}}{\left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \Delta H_f - T \Delta S_{\text{def}}(N_i, \widehat{\lambda_{ci}})} - \widehat{\lambda_{ci}} N_i^{(m)} b = 0 \,.$$
- $\widehat{\lambda_{fi}}$ vérifiant :
$$\mathscr{F}_f(N_i, \widehat{\lambda_{fi}} N_i, T) = \sum_{k=1}^{3} \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}_i^{(k)}} - \left(1 - \frac{T}{T_f^0}\right) \Delta H_f + T \Delta S_{\text{def}}(N_i, \widehat{\lambda_{fi}} N_i) = 0 \,.$$
- $N_{ci} = \dfrac{\breve{L}_i^{(1)}}{b} = \widehat{\lambda_{ci}} N_i^{(m)}$.

Caractérisation des états successifs d'une chaîne représentative

La connaissance de la distribution n'est nécessaire qu'à ce stade, et cette étape est à nouveau une préparation au calcul proprement dit du modèle. En effet, les calculs présentés dans ce paragraphe sont applicables avant toute connaissance de **F** appliqué à la sphère unitaire. L'originalité de l'algorithme réside dans le raisonnement présenté ici.

• Définition des états successifs

Comme cela a été décrit à la section 2, les extensions-seuils normalisées calculées précédemment permettent de savoir dans quel ordre les populations cristallisent ou décristallisent. Nous sommes alors en mesure de définir des *états* successifs du système caractérisés par la donnée des états cristallisé ou décristallisé de l'ensemble des populations. Les états successifs {0}, {1}, {2}, {3},... sont désignés génériquement par la notation $\{e\}$. En notant 1 l'état cristallisé d'une population et 0 son état décristallisé, nous pouvons construire une matrice c dont l'élément sur la ligne s et la colonne i (noté $c_i^{\{e\}}$ par commodité pour la suite) indique si la population i est cristallisée à l'état $\{e\}$, comme l'illustre un exemple (correspondant à celui utilisé à la section 2) sur la figure V.12. Nous considérons par ailleurs dans la suite que les

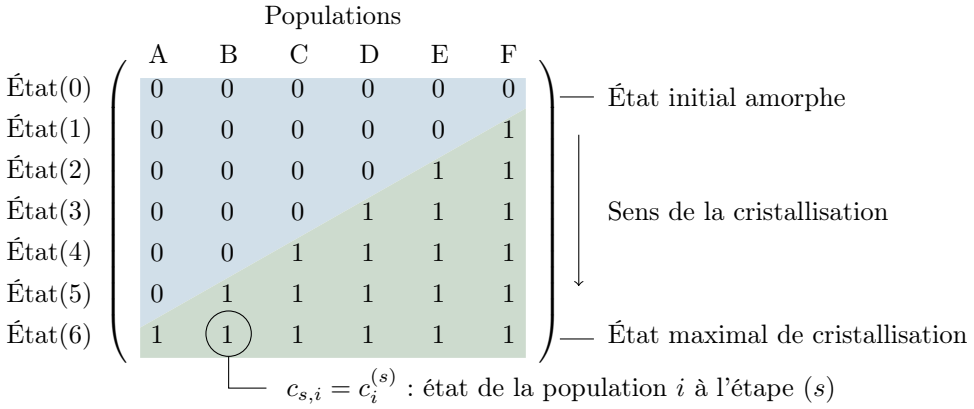


FIGURE V.12 – Exemple de matrice booléenne c représentant les états $c_i^{\{e\}}$ des populations i à chaque état $\{e\}$.

états traversés pendant la décristallisation sont les mêmes, dans l'ordre inverse, que pour la cristallisation : nous utilisons ainsi une unique matrice c qui contient autant de lignes que d'états successifs possibles (au maximum le nombre de populations auquel s'ajoute l'état initial amorphe). Ainsi, pour une transformation dans le sens de la cristallisation (traction), les états sont traversés dans le sens croissant des $\{e\}$ (des lignes du haut vers celles du bas de la matrice c), et dans le sens décroissant des $\{e\}$ (des lignes du bas vers celles du haut de la matrice c) lorsque la transformation est dans le sens de la décristallisation (décharge). Le fait de définir ainsi les états offre par la suite la possibilité de décrire des chemins complexes non monotones de déformation.

Pour finir, nous définissons de la même façon que pour la matrice c, la matrice $\bar{c}$ dont les éléments valent 0 si la population est cristallisée et 1 si elle est décristallisée. La définition des états successifs par ces matrices booléennes facilitent grandement la mise en pratique des calculs (par calcul matriciel) dans les étapes suivantes, où tous les éléments notés sous la forme $X_i^{\{e\}}$ et $Y^{\{e\}}$ pourrons être rangés dans des matrices et vecteurs. Dans ces notations, les exposants $\{e\}$ sur une grandeur indiquent que celle-ci est prise à l'état $\{e\}$ du système ($\{0\}$ à l'état initial).

L'utilisation des matrices c et $\bar{c}$ permet de calculer aisément les distributions de longueurs de chaîne associées à chaque état. Une population i cristallisée a des chaînes filles équivalentes de $N_{\text{fille},i} = N_{\text{fille}}(N_i^{(m)} - N_{ci})$ segments (d'après les conditions que nous avons appliquées), en quantité égale au nombre de mailles dans la population initiale, multipliée par son nombre de chaînes. Dans le cas où les chaînes les plus longues cristallisent en premier et en ignorant une éventuelle cristallisation des chaînes filles équivalentes, la distribution à un état $\{e\}$ est :

$$\begin{cases} \forall i \in I,\ \phi_i^{\{e\}} = \bar{c}_i^{\{e\}} \phi_i^{\{0\}} \\ \text{puis} \quad \forall i \in I,\ \phi_{\text{fille},i}^{\{e\}} = \phi_{\text{fille},i}^{\{0\}} + c_i^{\{e\}} \phi_i^{\{0\}} \dfrac{N_i}{N_i^{(m)}}\,, \end{cases} \tag{V.30}$$

avec $\phi_{\text{fille},i}^{\{e\}}$ la quantité de chaînes de $N_{\text{fille},i}$ segments. Précisons que si $\sum_{i\in I} \phi_i^{\{0\}} N_i$ représente le nombre total de segments dans le système considéré (avec $\sum_{i\in I} \phi_i^{\{0\}} = 1$), $\sum_{i\in I} \phi_i^{\{e\}} N_i$ est le nombre de segments non cristallisés dans le système à l'état $\{e\}$. Le nombre total de segments devant être constant dans le volume lors du passage d'un état à un autre, la distribution en nombre de chaînes ne doit pas être normalisée à chaque état (uniquement à l'état initial amorphe) : il convient de prendre garde au maniement de cette grandeur et il est judicieux de raisonner en nombre de chaînes plutôt qu'en fraction. Au moindre doute, revenir à la définition des nombres de segments dans le volume permet de définir ϕ correctement.

- Calcul des grandeurs associées à chaque état

À chaque état $\{e\}$, nous connaissons la distribution des populations, ainsi que le nombre de segments cristallisés par chaîne pour chacune d'elles (nombre de mailles $N_i/N_i^{(m)}$ multiplié par le nombre de segment N_{ci} dans une cristallite), et ainsi le nombre de segments $\mathscr{B}$ dans la chaîne représentative :

$$\mathscr{N}_c^{\{e\}} = \left[\sum_{i\in I} \left(c_i^{\{e\}} \phi_i^{\{0\}} N_{ci} \frac{N_i}{N_i^{(m)}} \right)\right] \left[\sum_{i\in I} \frac{\phi_i^{\{0\}} \sqrt{N_i}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\right]^{-1}\,,$$

où le dernier facteur sert à faire la conversion du nombre de segments de Kuhn (de longueur b) vers le nombre de segments caractéristiques (de longueur $\mathscr{B}$). De même, la distribution des populations amorphes est connue et permet de calculer le nombre caractéristique de segments de la portion amorphe de la chaîne :

$$\mathscr{N}^{\{e\}} = \left[\sum_{i\in I} \varphi_i^{\{e\}} \sqrt{N_i}\right]^2 \text{ avec } \varphi_i^{\{e\}} = \frac{\phi_i^{\{e\}} \sqrt{N_i}}{\sum_{i\in I} \phi_i^{\{e\}} \sqrt{N_i}}\,,$$

et de ces deux grandeurs est exprimé le taux de cristallinité :

$$\chi_c^{\{e\}} = \mathscr{N}_c^{\{e\}} / \mathscr{N}^{\{0\}}\,.$$

En connaissant le nombre de segments cristallisés $\mathscr{N}_c^{\{e\}}$ correspondant, le calcul de l'extension globale de la chaîne est simple d'après l'équation (V.6). Nous pouvons en particulier calculer les extensions-seuils globales d'*entrée* et de *sortie* d'un état de la chaîne représentative. Ce calcul nécessite cependant une attention sur les grandeurs à considérer, bien que nous ayons délibérément omis de mentionner la difficulté à la section 2 en la dissimulant sous une équation générale. La figure V.13 indique, pour

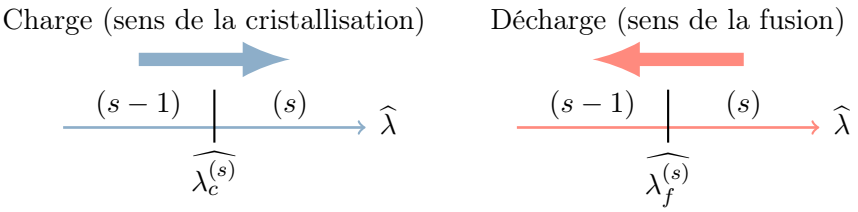


FIGURE V.13 – Transition entre les états à la charge et à la décharge.

la charge et la décharge, deux état successifs $\{e-1\}$ et $\{e\}$, séparés les extension-seuils associées à l'état $\{e\}$. Dans le cas de la charge, le système est à l'état $\{e-1\}$ lorsque l'extension-seuil d'entrée $\lambda_c^{\{e\}}$ de $\{e\}$ est atteinte. Dans le cas de la décharge, le système est à l'état $\{e\}$ lorsque l'extension-seuil de sortie $\lambda_f^{\{e\}}$ de $\{e\}$ est atteinte. Cela fait sens notamment lors du cas où $\{e-1\}$ est l'état initial $\{0\}$. Si l'état $\{e\}$ correspond à la cristallisation de la population $\bar{e}$, nous avons donc :

$$\begin{aligned}\lambda_c^{\{e\}} &= \frac{(\lambda_c^{\{e\}})_{\text{am}}\sqrt{\mathscr{N}^{\{e-1\}}} + \mathscr{N}_c^{\{e-1\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} = \frac{\widehat{\lambda_{c\bar{e}}}\sqrt{\mathscr{N}^{\{e-1\}}}\sqrt{\mathscr{N}^{\{e-1\}}} + \mathscr{N}_c^{\{e-1\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}} \\ &= \frac{\widehat{\lambda_{c\bar{e}}}\mathscr{N}^{\{e-1\}} + \mathscr{N}_c^{\{e-1\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\,,\end{aligned} \tag{V.31}$$

avec $\lambda_c^{\{e\}}$ l'extension-seuil globale d'entrée de l'état $\{e\}$, $(\lambda_c^{\{e\}})_{\text{am}}$ celle de la portion amorphe de la chaîne, et $\widehat{\lambda_{c\bar{e}}}$ celle normalisée de cristallisation de la population $\bar{e}$. Il en est de même pour l'extension-seuil globale de sortie de l'état $\{e\}$:

$$\lambda_f^{\{e\}} = \frac{\widehat{\lambda_{f\bar{e}}}\mathscr{N}^{\{e\}} + \mathscr{N}_c^{\{e\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\,. \tag{V.32}$$

En dernière remarque, intéressons-nous à l'équilibre du système à une extension-seuil. Au moment du changement d'état, les extensions-seuils $\lambda_c^{\{e\}}$ et $\lambda_f^{\{e\}}$ globales restent constantes à l'échelle de la chaîne représentative (cf. discussion de la section 1.1), mais nous pouvons distinguer les états à l'instant précédent et suivant la transformation, c'est-à-dire avant et après équilibre. Les grandeurs qui nous intéressent sont après équilibre du système, et l'état $\{e\}$ est donc défini sur le domaine d'intervalle $[\lambda_c^{\{e\}}, \lambda_c^{\{e+1\}}[$ pour la charge et $]\lambda_f^{\{e\}}, \lambda_f^{\{e+1\}}]$ pour la décharge, comme cela est représenté sur la figure V.10.

(2) Définition et distribution de chaque état.
Paramètres : $(\phi_i^{\{0\}})_{i\in I}$ (nombre initial des N_i-chaînes dans le volume considéré).
Entrées : $\widehat{\lambda_{ci}}$, $\widehat{\lambda_{fi}}$.
Sorties : $c^{\{e\}}$, $\bar{c}^{\{e\}}$ et $(\phi_i^{\{e\}})_{i\in I}$ de chaque étape {e}.
Équations-clefs :

- Pour chaque $\{e\}$ et $i \in I$, $c^{\{e\}}(i) = 1$ si la population est cristallisée, 0 sinon.
- Pour chaque $\{e\}$ et $i \in I$, $\bar{c}^{\{e\}}(i) = 0$ si la population est cristallisée, 1 sinon.
- $\forall i \in I$, $\phi_i^{\{e\}} = \bar{c}_i^{\{e\}}\phi_i^{\{0\}}$ puis $\phi_{\text{fille},i}^{\{e\}} = \phi_{\text{fille},i}^{\{0\}} + c_i^{\{e\}}\phi_i^{\{0\}}\dfrac{N_i}{N_i^{(m)}}$ avec $\phi_{\text{fille},i}^{\{e\}}$ la quantité de chaînes ayant $N_{\text{fille},i} = N_{\text{fille}}(N_i^{(m)} - N_{ci})$ segments.

(3) Grandeurs associées à chaque état.
Paramètres (déjà introduits) : $(\phi_i^{\{0\}})_{i\in I}$ et $\mathscr{M} : N \mapsto N^{(m)}$.
Entrées : $\widehat{\lambda_{ci}}$, $\widehat{\lambda_{fi}}$, N_{ci}, $c_i^{\{e\}}$.
Sorties : $\lambda_c^{\{e\}}$, $\lambda_f^{\{e\}}$, $\mathscr{N}_c^{\{e\}}$, $\mathscr{N}^{\{e\}}$, $\chi_c^{\{e\}}$.
Équations-clefs :

- $\lambda_c^{\{e\}} = \dfrac{\widehat{\lambda_{c\bar{e}}}\mathscr{N}^{\{e-1\}} + \mathscr{N}_c^{\{e-1\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}$ et $\lambda_f^{\{e\}} = \dfrac{\widehat{\lambda_{f\bar{e}}}\mathscr{N}^{\{e\}} + \mathscr{N}_f^{\{e\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}$ avec $\widehat{\lambda_{c\bar{e}}}$ et $\widehat{\lambda_{f\bar{e}}}$ les extensions-seuils de cristallisation et de fusion de la population $\bar{e}$ cristallisant (resp. décristallisant) à l'état $\{e\}$.
- $\mathscr{N}_c^{\{e\}} = \left[\sum_{i\in I}\left(c_i^{\{e\}}\phi_i^{\{0\}}N_{ci}\dfrac{N_i}{N_i^{(m)}}\right)\right]\left[\sum_{i\in I}\dfrac{\phi_i^{\{0\}}\sqrt{N_i}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}}\right]^{-1}$.
- $\mathscr{N}^{\{e\}} = \left[\sum_{i\in I}\varphi_i^{\{e\}}\sqrt{N_i}\right]^2$ avec $\varphi_i^{\{e\}} = \dfrac{\phi_i^{\{e\}}\sqrt{N_i}}{\sum_{i\in I}\phi_i^{\{e\}}\sqrt{N_i}}$.
- $\chi_c^{\{e\}} = \mathscr{N}_c^{\{e\}}/\mathscr{N}^{\{0\}}$.

3.2. Modèle *full-network* semi-cristallisé

Passage entre la sphère unitaire et les chaînes représentatives

Nous avons finalement tous les éléments pour définir le modèle 3D. Le tenseur gradient de déformation $\mathbf{F}$ est tout d'abord appliqué à la sphère unitaire afin de calculer les extensions des chaînes représentatives des diverses directions $\mathbf{u}$, caractérisées par les points d'intégration de la méthode choisie. Avec la donnée des états $\{e_{\text{donnée}}(\mathbf{u})\}$ de chaque chaîne représentative en entrée, ces extensions $\lambda(\mathbf{u})$ sont comparées aux

extensions-seuils globales de la chaîne représentative afin de déterminer le nouvel état de la chaîne (processus expliqué au paragraphe suivant). Une fois l'état $\{e\}$ déterminé, les paragraphes précédents fournissent $\mathscr{N}^{\{e(\mathbf{u})\}}$ et $\mathscr{N}_c^{\{e(\mathbf{u})\}}$, permettant le calcul de l'extension de la portion amorphe de la chaîne représentative :

$$\lambda_{\text{am}}(\mathbf{u}) = \frac{\lambda(\mathbf{u})\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} - \mathscr{N}_c^{\{e(\mathbf{u})\}}}{\sqrt{\mathscr{N}^{\{e(\mathbf{u})\}}}}\,, \tag{V.33}$$

et toutes les grandeurs nécessaires au calcul du tenseur des contraintes sont ainsi réunies.

Détermination de l'état d'une chaîne représentative

Soient une chaîne représentative semi-cristallisée à laquelle est appliquée une extension λ et son état $\{e_{\text{donnée}}\}$ à cet instant. La connaissance du « sens » de déformation (charge ou décharge) n'est pas nécessaire. La comparaison de λ avec les extensions-seuils est cruciale dans l'agorithme et se fait en deux étapes dont l'ordre importe :

- λ est d'abord comparé à $\lambda_c^{\{e_{\text{donnée}}+1\}}$: si $\lambda \geqslant \lambda_c^{\{e_{\text{donnée}}+1\}}$, alors le système change pour un état plus cristallisé $\{e\} = \{e_{\text{donnée}} + 1\}$. L'opération est itérée jusqu'à ce que $\lambda < \lambda_c^{\{e\}+1}$ ou $\{e\} = \{e_{max}\}$.
- Si $\lambda < \lambda_c^{\{e_{\text{donnée}}+1\}}$, alors il faut voir si des populations ne décristallisent pas : λ est comparé à $\lambda_f^{\{e_{\text{donnée}}\}}$ (il s'agit bien de la fusion de l'état donné qui est à considérer). Si $\lambda \leqslant \lambda_f^{\{e_{\text{donnée}}\}}$, alors le système change pour un état moins cristallisé $\{e\} = \{e_{\text{donnée}} - 1\}$ et l'opération est itérée jusqu'à ce que $\lambda > \lambda_f^{\{e\}}$ ou $\{e\} = \{0\}$.

Si $\{e_{\text{donnée}}\} \geqslant \{e\}$, la déformation est une charge (sens de la cristallisation), et si $\{e_{\text{donnée}}\} < \{e\}$ il s'agit d'une décharge (sens de la décristallisation).

(4) Chaîne représentative.
Paramètres : (-)
Entrées : λ et l'état $\{e_{\text{donnée}}\}$ du système.
Sorties : la nouvelle étape $\{e\}$ et l'extension λ_{am} correspondant à λ à cette étape.
Équations-clefs :

· Détermination de l'état :
  - Si $\lambda \geqslant \lambda_c^{\{e_{\text{donnée}}+1\}}$, alors $\{e\} = \{e_{\text{donnée}} + 1\}$.
    Itération jusqu'à ce que $\lambda < \lambda_c^{\{e+1\}}$ ou $\{e\} = \{e_{max}\}$.
  - Sinon : si $\lambda \leqslant \lambda_f^{\{e_{\text{donnée}}\}}$, alors $\{e\} = \{e_{\text{donnée}}\} - 1$.
    Itération jusqu'à ce que $\lambda > \lambda_f^{\{e\}}$ ou $\{e\} = 0$.

· $\lambda_{\text{am}} = (\lambda\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} - \mathscr{N}_c^{\{e\}})/\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}$.

(5) *Full-network.*
Paramètres : Méthode et les points d'intégration de la sphère unitaire (ensemble U).
Entrée : tenseur gradient de déformation $\mathbf{F}$.
Sorties : $\boldsymbol{\sigma}$, $\chi_{c,tot}$.
Équations-clefs :

- $\lambda(\mathbf{u}) = ||\mathbf{F}\mathbf{u}||$ (fournissant $\{e(\mathbf{u})\}$ et $\lambda_{\text{am}}(\mathbf{u})$ d'après (4)).
- $$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \mathbf{F}\left\langle \Phi_{\text{am}} \frac{n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{0\}} N_i}{\sqrt{\mathscr{N}\{e(\mathbf{u})\}}} kT \frac{1}{\lambda(\mathbf{u})} \mathscr{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{\text{am}}(\mathbf{u})}{\sqrt{\mathscr{N}\{e(\mathbf{u})\}}}\right) \mathbf{u}\otimes\mathbf{u} \right\rangle \mathbf{F}^T$$
  avec $n_0 \sum_{i\in I} \phi_i^{\{0\}} N_i$ le nombre total de segments dans une direction
  et $\quad \Phi_{\text{am}} = \dfrac{\phi_i^{\{e\}}\sqrt{N_i}}{\sum \phi_i^{\{0\}}\sqrt{N_i}}$.
- $$\chi_{c,tot} = \frac{1}{U}\sum_{u=1}^{U} \chi_c(\boldsymbol{u})^{\{e(\mathbf{u})\}} .$$

La modélisation de l'évolution pendant un chemin de déformation consiste finalement à discrétiser la déformation et d'appliquer au modèle le tenseur $\mathbf{F}$ correspondant à chacun de ces *pas d'extension.*

Conclusion

Ce chapitre a permis de bâtir notre modèle complet de cristallisation sous tension, dans un premier temps en assemblant les éléments mécaniques et thermiques des chapitres précédents dans une chaîne représentative, puis en l'utilisant dans un modèle *full-network* adapté au cas de chaînes semi-cristallisées et dont la représentation de l'intégration sur la sphère suggère une modélisation à deux phases continues. L'algorithme naturel consistant, à chaque état de déformation et pour toutes les directions, à calculer les extensions correspondantes de la chaînes représentative et des populations qui la composent, puis à les comparer une par une aux extensions-seuils de cristallisation et de fusion de chaque population se révèle très onéreux en temps de calcul. Une simplification proposant de traiter toutes les parties indépendantes du réseau tridimensionnel, et même de la distribution, en amont du programme *(off-line)* conduit à définir des états successifs que peut prendre la matière ainsi que les grandeurs associées (extensions-seuils, longueurs moyennes de chaîne, taux de cristallinité). Cette approche, rendue possible par le fait que les extensions-seuils de chaque population ne dépendent que de celle-ci et non du réseau dans lequel elle est incluse, permet de proposer une nouvelle façon d'appréhender la cristallisations sous tension pour une chaîne représentative : l'évolution de la matière au cours de la déformation comme succession d'états semi-cristallisés pré-définis, dont les extensions auxquelles

s'effectuent les transitions sont également calculables au préalable. Les courbes de taux de cristallinité et de force-extension sont ainsi définies par morceaux, à partir de la connaissance d'une « courbe générique » et de la distribution des longueurs de chaîne. Cette conception originale de la cristallisation sous tension offre finalement une nouvelle interprétation du phénomène.

Résultats et discussion

Chapitre VI

Simulation d'un cycle de traction uniaxiale

Introduction

Le présent chapitre s'intéresse à la prédiction d'un essai de traction uniaxiale et décharge par le modèle développé au travers des trois chapitres de la partie précédente. Après une présentation des paramètres et variables du modèle et de leur sensibilité, les premiers résultats macroscopiques à l'échelle de la sphère du modèle *full-network* c'est-à-dire d'un point matériel (que l'on compare aux résultats expérimentaux) sont présentés, ainsi qu'une observation des grandeurs à l'échelle des chaînes représentatives. Une troisième section étudie l'influence des paramètres d'entrée du modèle, permettant finalement dans une quatrième et dernière section d'observer l'effet du degré de réticulation et de la température. Nous distinguons dans les appellations les *paramètres* qui sont des choix à effectuer pour le fonctionnement du modèle, des *variables* que sont les données physiques représentatives des conditions expérimentales d'essai.

1. Paramètres et variables

1.1. Entrées du modèle

Par sa construction présentée dans la partie précédente, le modèle admet en entrée les paramètres physiques suivants :

- la forme (pour un degré de réticulation donné) de la distribution initiale des longueurs de chaîne pour l'inhomogénéité de la chaîne représentative ;
- la distribution des enchevêtrements pour la condition de germination, soit une application qui à N associe la taille de maille amorphe d'une N-chaîne ;
- les énergies d'interface dans le traitement thermodynamique de germination et de fusion.

Ces paramètres, que nous discuterons à la section 3, sont directement liés à la nature du réseau, qui est très mal connue dans notre cas. Deux choix non précisés lors de l'élaboration du modèle et liés aux aspects mécaniques sont les suivants (ils ne seront pas discutés).

- L'expression de l'entropie due à la déformation dans les calculs thermodynamiques est celle d'un modèle de réseau trois chaînes [Flory 53], soit $\Delta S_{\text{def}} =$

$S(N,\lambda) - S(N,1)$ avec :

$$S(N,\lambda) = \frac{\rho N_A}{N M_0} k \left[S_{\text{ch}}(N,\lambda) + 2 S_{\text{ch}}(N,\lambda^{-1/2}) \right] \tag{VI.1}$$

et :

$$S_{\text{ch}}(N,\lambda) = -kN \left[\widehat{\lambda} \mathcal{L}^{-1}\left(\widehat{\lambda}\right) + \ln \frac{\mathcal{L}^{-1}\left(\widehat{\lambda}\right)}{\sinh \mathcal{L}^{-1}\left(\widehat{\lambda}\right)} \right] \tag{VI.2}$$

où $\widehat{\lambda} = \lambda/\sqrt{N}$ et $\rho N_A/(NM_0)$ est le nombre de chaînes dans le système considéré [1].

– Les éléments relatifs à l'intégration numérique, pour le passage de la chaîne représentative au modèle *full-network*, n'ont pas été étudiés en détails et le choix, parmi ceux préconisés dans la référence [Verron 15], s'est porté sur la méthode de Sloan et Womersley [Sloan 04] avec $(20+1)^2$ points après avoir vérifié que le nombre de points est suffisant pour évaluer les quantités étudiées.

La question du choix du pas d'extension est particulière dans notre modèle : puisqu'à une extension quelconque donnée nous savons calculer les grandeurs du système à l'équilibre, l'écart entre deux extensions successives ne doit pas nécessairement être petit. Ce pas d'extension peut être vu comme la fréquence des points d'acquisition d'une courbe expérimentale de traction en quasi-statique (effets de vitesse ignorés) : un plus grand nombre de points rend la courbe finale plus lisse, mais les mesures effectuées n'en sont pas modifiées. Ils sont ici pris égaux à 0,25.

Par ailleurs, les variables contrôlables dans le modèle et dont l'influence sera présentée à la section 4 sont :

– l'extension maximale atteinte durant le cycle ;
– le degré de réticulation initial du réseau (celui-ci est une variable, tandis que la *forme* de la distribution est un paramètre) ;
– la température « d'essai ».

Par exemple, la vitesse de chargement ou la quantité de noir de carbone pour un caoutchouc naturel chargé seraient aussi des variables qui pourraient être incluses ; nous aborderons ces points en perspective dans le chapitre VII.

Nous étudions dans un premier temps un cas représentatif, pour lequel les paramètres ont été choisis afin d'obtenir des courbes de réponse représentatives des caractéristiques observées expérimentalement. Le choix de ces paramètres sera ensuite discuté, ainsi que l'influence des variables. Dans toute la suite, les paramètres *de référence* que nous prendrons, pour une simulation à une extension maximale $\lambda_{\max} = 6{,}15$, un degré de réticulation de $0{,}93 \times 10^{-4}$ mol/cm^3 (76 segments environ) et une température T =20 °C, (variables *de référence*), sont les suivants.

1. La densité du caoutchouc naturel ρ est prise égale à $0{,}91 \times 10^6$ g/mol^3 [Mark 09]. Pour rappel, les valeurs retenues relatives au segments de Kuhn pour le *cis*-1,4-polyisoprène sont : b =9,34 Å, et M_0 =128,6 g/mol. De plus, N_A $\approx 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1} est le nombre d'Avogadro, et k $\approx 1{,}38 \times 10^{-23}$ m$^2 \cdot$ kg $\cdot$ s$^{-2} \cdot$ K^{-1} la constante de Boltzmann [Mark 06].

– Distribution des longueurs de chaîne :

$$\forall i \in I\,, \quad \varphi_i = \begin{cases} \dfrac{2}{a}\left[1 - \dfrac{N_i}{a}\right] & \text{si} \quad n \in [\,0\,;\,a\,]\,, \\ 0 \quad \text{sinon.} \end{cases} \tag{VI.3}$$

où a est un paramètre tel que $a/3$ est la moyenne de la distribution, qui est linéaire et décroissante sur $[\,0\,;\,a\,]$, vaut $2/a$ en 0 et 0 en a. Elle n'est donc pas très représentative d'une distribution physique telle qu'on a pu le voir à la section III.2, mais permet d'obtenir des courbes intéressantes [2].

– Distribution des enchevêtrements :

$$\mathscr{M} : N_i \longmapsto N_i^{(m)} = \begin{cases} 17 + 20\left[\dfrac{2}{\pi}\arctan\left(\dfrac{N_i}{50}\right)\right] & \text{si } N_i > 16\,, \\ N_i & \text{sinon,} \end{cases} \tag{VI.4}$$

dont le graphe et la justification seront donnés lors de la discussion (section 3.1) ;

– Énergies d'interface : $\sigma_e = 0{,}016$ J/m^2 et $\sigma_l = 0{,}1\,\sigma_e$ dont le choix sera justifié à la section 3.2.

La distribution d'enchevêtrements et les énergies d'interface choisies fournissent la courbe générique de la figure VI.1. En règle générale, la courbe de taux de cristallinité

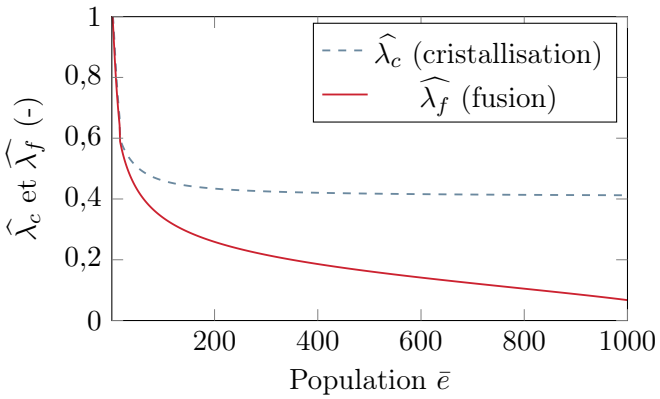


Figure VI.1 – Extensions-seuils de cristallisation (trait pointillé bleu) et de fusion (trait plein rouge) associées à chaque population qui subit le changement de phase. Paramètres de référence.

reflète extrêmement bien les tendances de la courbe générique dont elle est issue.

2. Exemple de résultats sur un cas représentatif

Cette section expose un exemple de résultats obtenus par le modèle élaboré. Un aperçu des courbes macroscopiques est donné, suivi d'une description des évolutions

2. Il s'agit de la ditribution dite de Xenakis.

des grandeurs des chaînes représentatives de la sphère du modèle *full-network* en un point matériel. Les paramètres utilisés ici sont ceux « de référence » listés ci-dessus ; bien que les résultats en dépendent fortement, les tendances générales indiquées dans cette section sont typiques de celles que le modèle est capable de produire.

2.1. Courbes contrainte-déformation et de taux de cristallinité

Les figures VI.2(a) et VI.3(a) présentent tout d'abord des courbes de taux de cris-

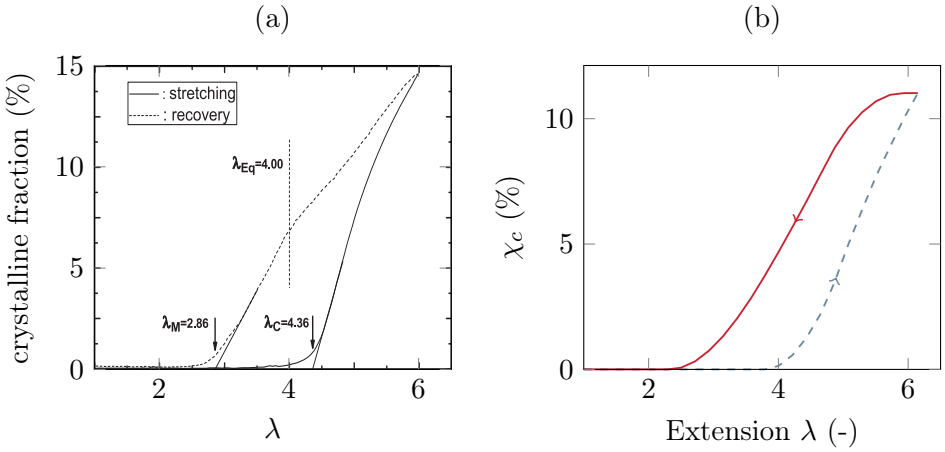


FIGURE VI.2 – Courbes de taux de cristallinité d'un essai cyclique de traction uniaxiale (a) de la référence [Albouy 12], et (b) obtenue par le modèle proposé, avec la charge en ligne tiretée et la décharge en ligne continue. Paramètres de référence.

tallinité et contrainte-déformation de la littérature [Albouy 12]. Les figures VI.2(b) et VI.3(b) donnent ensuite un exemple de courbes d'évolutions de taux de cristallinité et de la contrainte obtenues par le modèle en fonction de l'extension appliquée à l'échelle de la sphère autour d'un point matériel. Nous y observons les caractéristiques classiques des courbes observées expérimentalement. En effet, la courbe du taux de cristallinité montre un seuil de cristallisation (ici à $\lambda \approx 4$) et la présence d'une hystérèse lors de la fusion. Celle-ci présente un plateau du taux de cristallinité non observable sur les courbes expérimentales. La courbe contrainte-déformation, quant à elle, présente un plateau de la contrainte suivi d'un raidissement lors de la cristallisation, et une hystérèse associée à celle du taux de cristallinité lors de la décharge. Ces courbes reflètent donc globalement bien les tendances des courbes expérimentales.

Remarque concernant l'importante influence des paramètres physiques

Les paramètres physiques ont une influence importante sur les résultats du modèle, comme le montre la figure VI.4 avec une distribution différente et le même degré

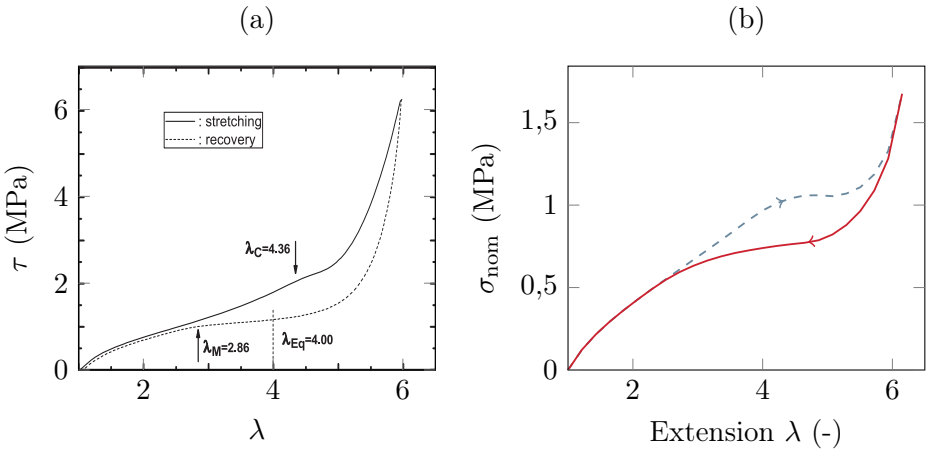


FIGURE VI.3 – Courbes contrainte-déformation d'un essai cyclique de traction uniaxiale (a) de la référence [Albouy 12], et (b) obtenue par le modèle proposé, avec la charge en ligne tiretée et la décharge en ligne continue. Paramètres de référence.

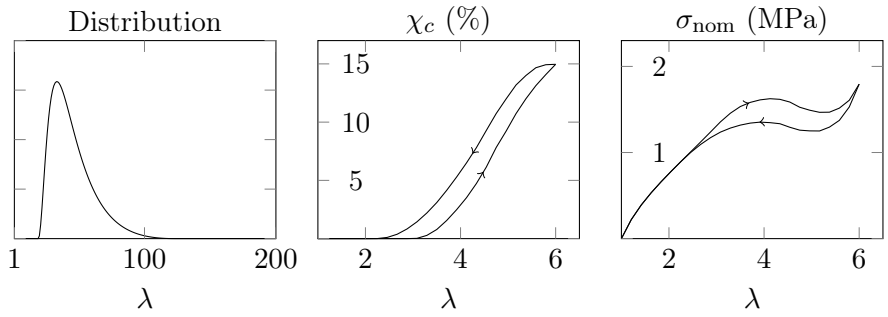


FIGURE VI.4 – Différentes formes de distributions de longueurs de chaînes ayant un même nombre caractéristique de segments de $\mathscr{N} \approx 75$.

de réticulation [3]. Il s'avère également que la fenêtre des combinaisons de paramètres raisonnables fournissant des résultats satisfaisants est parfois assez étroite (notamment lorsqu'il s'agit des énergies d'interface et de changements de température). Ceci

3. La distribution suivante (dite du cosinus surélevé), représentée sur la figure et plus proche des distributions physiques, permet également d'obtenir des courbes assez satisfaisantes :

$$\forall i \in I\,, \quad \varphi_i = \begin{cases} \dfrac{1}{2s}\left[1+\cos\left(\dfrac{\nu_i-\nu_0}{s}\pi\right)\right] & \text{si} \quad \nu_i \in [\,\nu_0 - s\,;\,\nu + s\,]\,, \\ 0 \quad \text{sinon,} \end{cases}$$

où ν_0 est le degré de réticulation moyen, $\nu_i = \rho/(M_0 N_i)$ la densité de chaînes qu'aurait la population s'il n'y avait que des N_i-chaînes dans le volume, et s un paramètre ($s = 0{,}72\nu_i$ fournit des distributions utilisables). Nous avons choisi de privilégier la clarté des résultats dans la présentation des résultats au détriment d'une courbe plus représentative des distributions obtenues expérimentalement, mais les observations restent essentillement les mêmes.

étant dit, pour les combinaisons de paramètres pour lesquelles de la cristallisation a bien lieu, les tendances des courbes de taux de cristallinité et contrainte-déformation présentent toujours les mêmes caractéristiques, bien qu'elles soient plus ou moins « belles ». La distribution retenue (équation (VI.3)) est, parmi celles testées, celle qui fournit les courbes les plus satisfaisantes, et ceci sur une large gamme de degrés de réticulation. Bien qu'elle ne soit pas très représentative d'une distribution physique comme celles obtenues dans le chapitre III, sa simplicité permet de bien refléter les autres choix (notamment les conditions thermodynamiques) effectués dans le modèle sur les résultats.

2.2. Observation des grandeurs à l'échelle des chaînes représentatives dans la sphère du modèle *full-network*

Intéresssons-nous à présent à l'évolution des grandeurs de chaque chaîne représentative. Autorisée par la nature de la construction du modèle, leur observation permet de suivre le comportement d'une chaîne dans un réseau dans les différentes directions de l'espace.

Évolution des forces et taux de cristallinité dans la sphère du modèle full-network

Les évolutions des taux de cristallinité et des forces dans les chaînes sont représentées sur les figures VI.5 et VI.6, se présentant sous la forme de sphères du modèle *full-network* discernables par leurs points d'intégration : la couleur de ceux-ci indique le taux de cristallinité ou la force de la chaîne représentative associée. Par souci de lisibilité, la sphère est représentée non déformée mais est prise à des extensions différentes au cours de la charge et de la décharge dont la direction d'extension est verticale. L'évolution du taux de cristallinité de la figure VI.5 indique sans surprise que la cristallisation se produit en premier et toujours au plus fort pour les chaînes les plus orientées dans la direction de traction. D'autres chaînes moins orientées cristallisent également au fur et à mesure ; celles de moindres extensions restent amorphes tout le long de la déformation. L'effet produit sur la force dans les chaînes (figure VI.6) en découle : plus la cristallisation avance dans une chaîne représentative, plus la norme de son vecteur contrainte est grande.

Penchons-nous dans la suite sur une description plus quantitative de ces résultats en traçant l'évolution des grandeurs caractéristiques associées aux chaînes représentatives des différentes directions. Nous pouvons distinguer pour cela (sans délimitation précise) des zones et chaînes caractérsitiques (figure VI.7(a) et (b) respectivement) : le pôle, zone d'angle Ψ faible avec la direction de traction, la « couronne »dont les chaînes cristallisent à un moindre degré, l'équateur, dans le plan normal à la direction de traction, et finalement , une zone intermédiaire dont les chaînes ne cristallisent pas. Les chaînes indiquées sur la figure VI.7(b) (formant les angles Ψ d'environ 0, 30, 50, 70 et 90 degrés) sont considérées dans la suite.

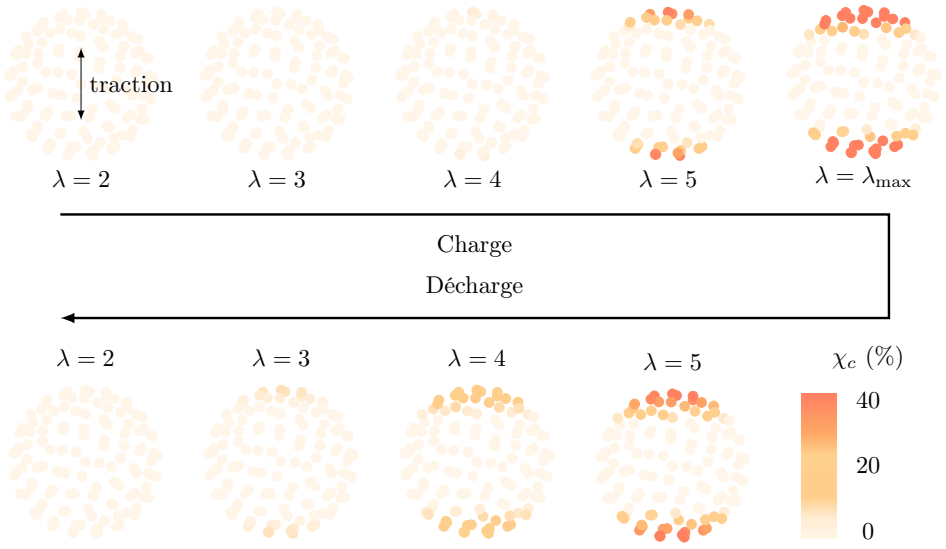


FIGURE VI.5 – Évolution du taux de cristallinité dans les différentes directions de la sphère du modèle *full-network*. La direction de traction est verticale. Paramètres de référence.

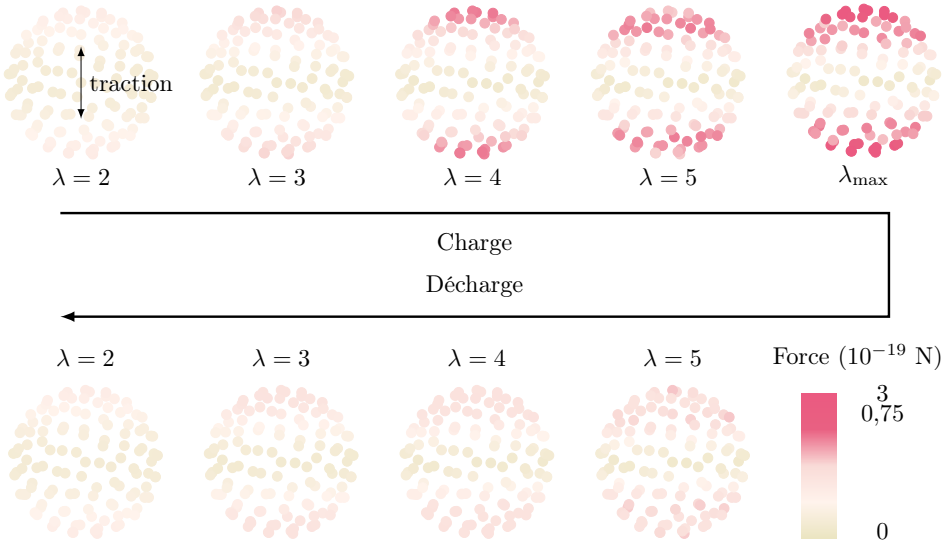


FIGURE VI.6 – Évolution de la force dans les différentes directions de la sphère du modèle *full-network*. La direction de traction est verticale. Paramètres de référence.

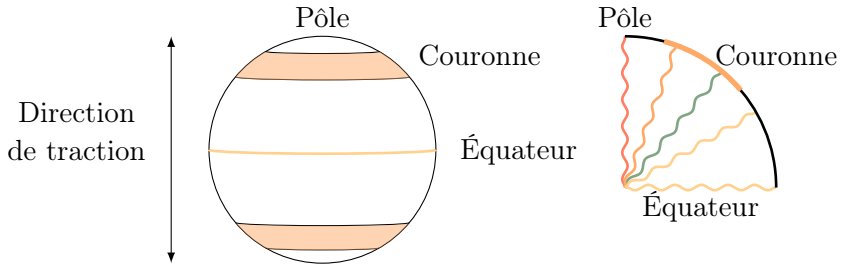


FIGURE VI.7 – Description des zones (pôle, couronne et équateur) de la sphère unitaire et représentation des angles de quelques chaînes caractéristiques choisies.

2.3. Comportement des chaînes représentatives de directions différentes

Évolution des états des chaînes représentatives

D'après la construction du modèle, les chaînes représentatives traversent des états $\{e\}$ successifs, numérotés de telle façon que plus $\{e\}$ est grand, plus il y a de cristallisation (en commençant dans notre cas par les populations aux chaînes les plus longues). La figure VI.8 indique ces numéros d'états pour les chaînes représentatives

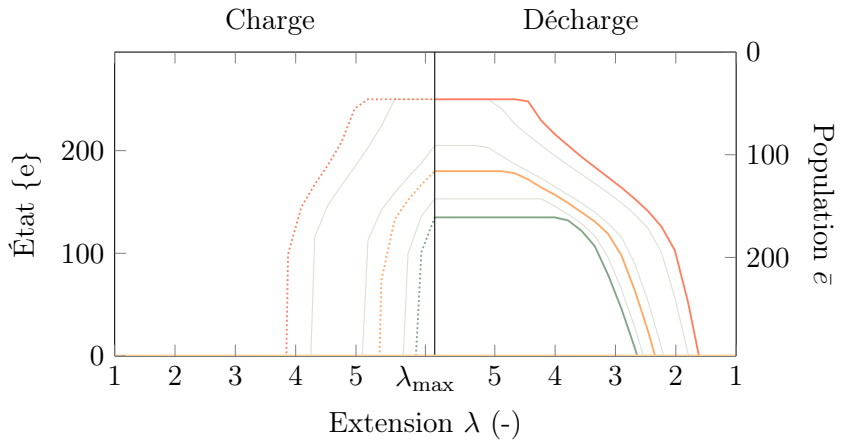


FIGURE VI.8 – États successifs et population $\bar{e}$ subissant la transformation correspondante (resp. axe des ordonnées gauche et droit) de quelques chaînes représentatives (figure VI.7(b) et quelques autres chaînes intermédiaires) pendant la charge et la décharge en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network*. Paramètres de référence.

indiquées sur la figure VI.7(b) auxquelles sont ajoutées quelques chaînes intermédiaires, à la charge et à la décharge (parties gauche et droite du graphe respectivement) en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network*. Nous y observons (outre le fait que les chaînes autour du plan normal à la traction restent dans leur état initial) d'une part que les débuts de cristallisation et fins de

fusion sont successifs dans les différentes directions de la sphère, et d'autre part que dans chaque chaîne, la cristallisation est progressive. Par ailleurs, chaque chaîne s'arrête de changer d'état à un certain degré : ce phénomène peut simplement être expliqué par le fait que toutes les populations disponibles ont cristallisé, ou éventuellement que la relaxation et la longueur des chaînes amorphes restantes ne permet plus d'atteindre l'extension-seuil suivante (notamment si celle-ci est plus grande que $\sqrt{\mathscr{N}}$), mais se produit aussi dans d'autres choix de paramètres lorsque les chaînes les plus courtes ne sont pas cristallisables ($\lambda_f > \lambda_c$ par exemple). La décharge montre une évolution similaire (inversée) à celle de la cristallisation, avec l'existence d'une asymétrie avec la charge, due au *superstraining* [Candau 14b] et responsable de l'hystérèse. Celle-ci est mise en évidence sur la figure VI.9, qui reprend les mêmes chaînes

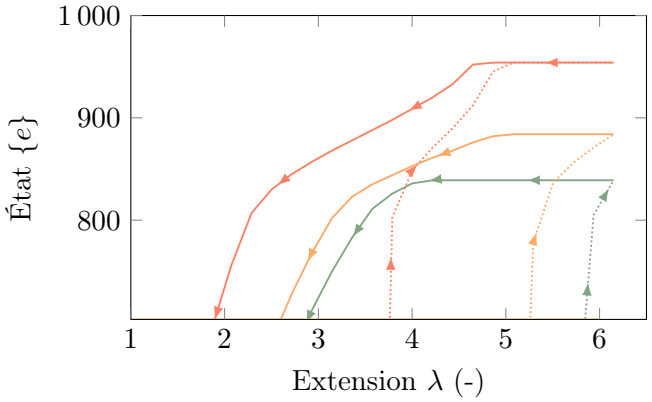


FIGURE VI.9 – États successifs de quelques chaînes représentatives (figure VI.7(b)) pendant la charge (ligne pointillée) et la décharge (ligne pleine) en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network*. Paramètres de référence.

(figure VI.7(b)). Nous ne représenterons dans la suite que ces chaînes en sachant que les autres chaînes ont un comportement identique intermédiaire. Rappelons en effet que l'évolution de ces états n'est, dans la construction du modèle, pas une conséquence de la cristallisation et de la fusion mais plutôt ce qui dicte le calcul des grandeurs associées, et donc que la figure VI.8 indique intrinsèquement l'ensemble des comportements des chaînes de la sphère du modèle *full-network*.

Évolution du taux de cristallinité des chaînes représentatives

Les taux de cristallinité dans chaque direction, correspondant à ceux quantifiés par les couleurs sur la figure VI.5, sont représentés sur la figure VI.10 pour la charge et la décharge. À l'image de la dilatation de l'axe des ordonnées de la courbe générique (passage du numéro d'état au taux de cristallinité correspondant ; cf. figure V.10), il s'agit là de la figure VI.8 dont l'axe des ordonnées est traduit en taux de cristallinité, mis en évidence par la figure VI.11. Les remarques sont les mêmes que pour les états.

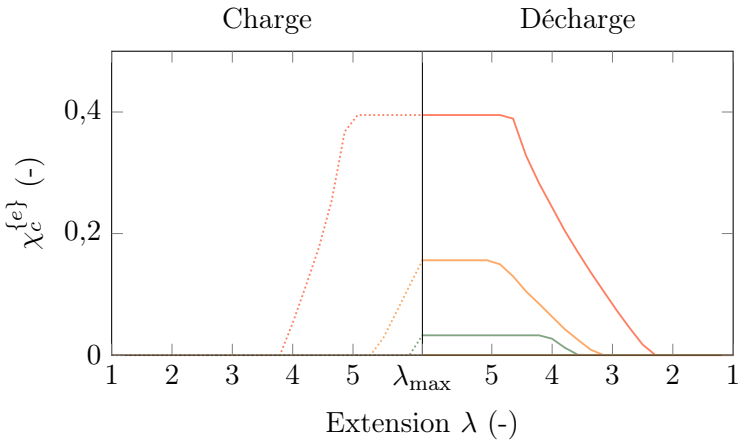


FIGURE VI.10 – Taux de cristallinité de quelques chaînes représentatives (figure VI.7(b)) pendant la charge et la décharge en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network*. Paramètres de référence.

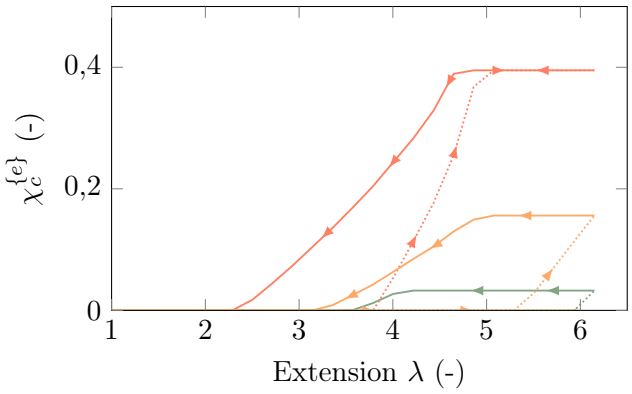


FIGURE VI.11 – Taux de cristallinité de quelques chaînes représentatives (figure VI.7(b)) pendant la charge (ligne pointillée) et la décharge (ligne pleine) en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network*. Paramètres de référence.

Évolution de la distribution dans une chaîne représentative

La définition d'états successifs d'une chaîne représentative implique un changement de distribution de longueurs de chaîne en chacun d'eux. La figure VI.12 présente, pour une distribution initiale donnée, son évolution pour quelques-uns des états (il ne s'agit pas de la distribution de référence mais celle donnée en bas de la page 141 car elle permet de visualiser plus clairement les changements). Nous y vérifions que, bien en accord avec la courbe générique de la figure VI.1, les chaînes les plus longues cristallisent en premier puis que les populations cristallisent successivement dans l'ordre. Notons par ailleurs qu'en raison de nos conditions de cristallisation pour lesquelles le nombre de segments des chaînes filles équivalentes ne dépasse jamais ce-

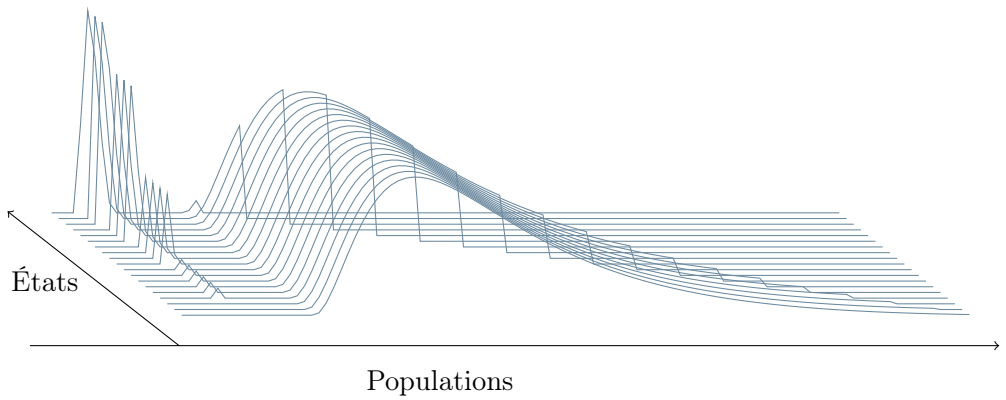


FIGURE VI.12 – Évolution de la distribution de référence au cours de la cristallisation.

lui des mailles amorphes, les populations voyant leur nombre de chaînes augmenter sont celles de très courtes chaînes, dont l'éventuelle cristallisation n'a lieu que lorsque les derniers états du système sont atteints (en réponse à la remarque de la page 112).

Évolution de la longueur moyenne des chaînes représentatives

Ces distributions permettent directement de calculer le nombre caractéristique de segments $\mathscr{N}^{\{e\}}$ de chaque chaîne représentative au cours de la déformation de la sphère du modèle *full-network*. Leur évolution est représentée sur la figure VI.13 : les longues chaînes cristallisant en premier, nous y observons naturellement que la longueur moyenne des chaînes diminue au cours de la cristallisation et reste constante lorsque les états ne changent plus (puis augmente au cours de la décharge pour revenir à l'état initial). L'hystérèse de la courbe contrainte-déformation s'explique ici par la différence de $\mathscr{N}^{\{e\}}$ pour la charge et la décharge à une même extension montrée sur la figure VI.14.

Évolution des extensions amorphes des chaînes représentatives

La connaissance du nombre caractéristique de segments d'une chaîne représentative permet de déduire l'extension amorphe normalisée $\widehat{\lambda_{am}}$ de la partie amorphe de la chaîne (extension amorphe divisée par $\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}}$), représentée sur la figure VI.15 pour quelques chaînes représentatives. Les chaînes les plus orientées se divisent en deux catégories : celles (moins orientées) dont l'extension amorphe normalisée semble se stabiliser à la cristallisation, et celles marquant après ce même plateau une augmentation significative de l'extension amorphe normalisée. Cette augmentation correspond à la zone où les états ne changent plus : λ_{am} et λ sont liées par une relation linéaire ($\lambda\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} = \lambda_{am}\sqrt{\mathscr{N}^{\{e\}}} + \mathscr{N}_c^{\{e\}}$ où $\mathscr{N}^{\{0\}}$, $\mathscr{N}^{\{e\}}$ et $\mathscr{N}_c^{\{e\}}$ sont constants lorsque l'état ne change pas). De plus, bien qu'il soit difficile d'en définir un « comportement

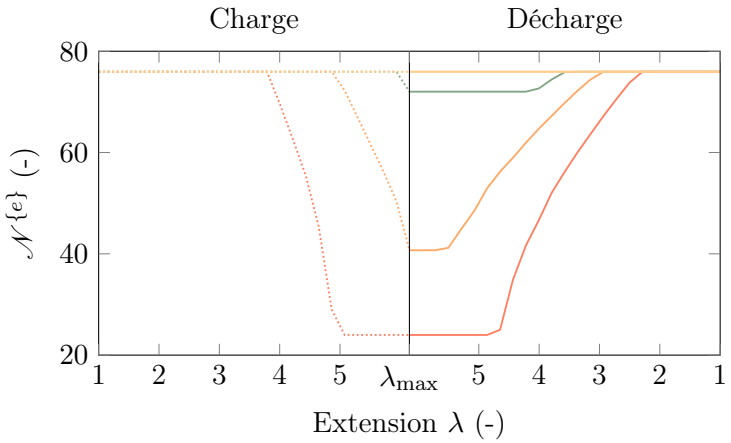


FIGURE VI.13 – Évolution du nombre caractérisque de segments $\mathcal{N}^{\{e\}}$ de la portion amorphe de quelques chaînes représentatives (figure VI.7(b)) pendant la charge et la décharge en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network*. Paramètres de référence.

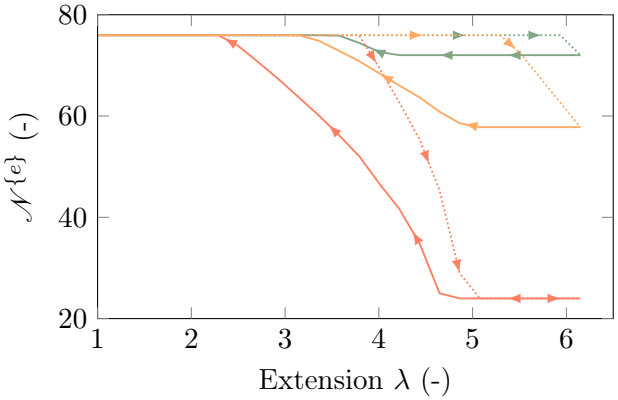


FIGURE VI.14 – Évolution du nombre caractérisque de segments $\mathcal{N}^{\{e\}}$ de la portion amorphe de quelques chaînes représentatives (figure VI.7(b)) pendant la charge (ligne pointillée) et la décharge (ligne pleine) en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network*. Paramètres de référence.

moyen », les chaînes du pôle et de la couronne semble reproduire et expliquer les résultats expérimentaux d'Albouy *et al.* [Albouy 12] donnés sur la figure VI.16(a). En effet, les tendances observables sur la figure VI.16(b) reprenant les chaînes les plus orientées de la figure VI.15 sont assez similaires : les deux plateaux à la charge et à la décharge sont visibles, et la forte augmentation de l'extension amorphe des chaînes les plus orientées peut supposée être modérée par l'ensemble des autres chaînes non orientées. À défaut de garder l'extension amorphe constante, notre modèle conserve l'extension normalisée constante : cela peut provenir du fait que l'extension norma-

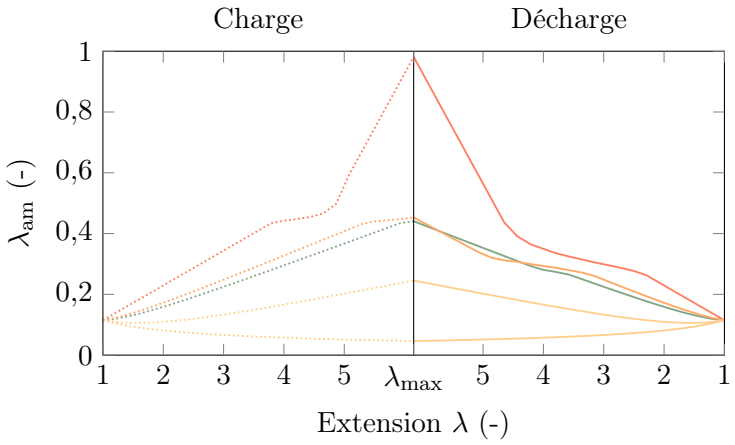


FIGURE VI.15 – Évolution de l'extension amorphe normalisée de quatre chaînes représentatives (figure VI.7(b)) pendant la charge et la décharge en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network*. Paramètres de référence.

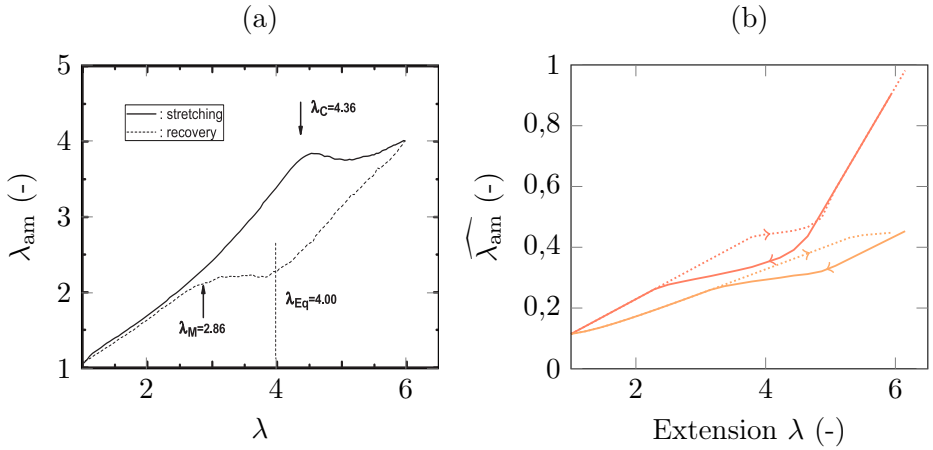


FIGURE VI.16 – (a) λ_{am} en fonction de λ. D'après [Albouy 12]. (b) $\widehat{\lambda_{am}}$ en fonction de λ pour les chaînes polaires et de la couronne.

lisée varie comme la force sous l'hypothèse de déformation à extension égale, de la même façon que $< P_2^{RX} >$ est assimilable à la contrainte vraie.

Courbes de force-extension des chaînes représentatives

Venons-en à présent aux courbes de force-extension des chaînes représentatives. La figure VI.17 présente l'évolution de la quantité notée Υ_u (entre les signes d'intégration) dans le modèle full-network (équation (V.27)) pour quelques chaînes représentatives. L'allure générale des évolutions est celle attendue, et l'hystérèse est déjà à cette échelle bien visible pour les chaînes cristallisées (figure VI.18). Nous remar-

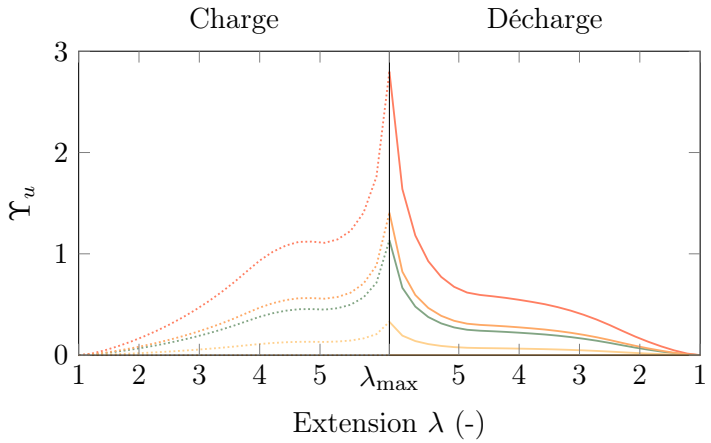


FIGURE VI.17 – Force dans quatre chaînes représentatives (faisant respectivement un angle des 0, 10, 45 et 90 degrés avec la direction de traction) en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network* lors de la charge et décharge. Paramètres de référence.

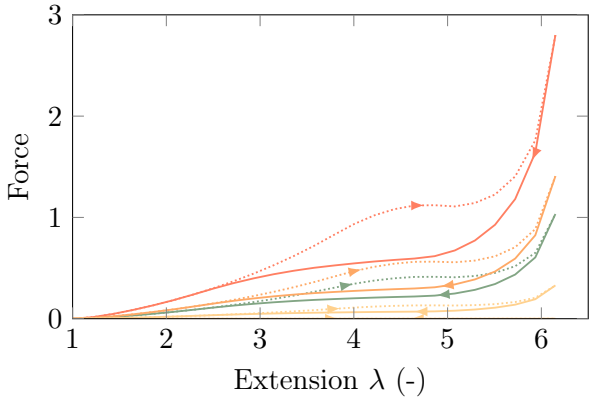


FIGURE VI.18 – Force de quelques chaînes représentatives (figure VI.7(b)) pendant la charge (ligne pointillée) et la décharge (ligne pleine) en fonction de l'extension globale appliquée à la sphère du modèle *full-network*. Paramètres de référence.

quons notamment une très légère diminution de la quantité tracée autour de $\lambda \approx 5$: celle-ci est parfois nettement plus marquée selon les distributions de longueurs de chaîne choisies, et induisent une diminution de la contrainte nominale qui n'a pas lieu d'exister [4]. Elle est due à une taille de cristallite trop importante (ou un taux de cristallinité trop important), qui crée une relaxation excessive des chaînes.

4. Il s'agit d'une des justification du choix de la distribution de Xenakis comme exemple représentatif ; la loi du cosinus surélevé présente rapidement une variation importante de la force et de la contrainte (une diminution autour de $\lambda = 5$, puis un raidissement important, comme le montre la figure VI.4)

3. Discussion sur le choix des paramètres

Les résultats précédents ont été obtenus avec un jeu de paramètres permettant de produire des courbes assez similaires à celles observées lors des expériences. Ces paramètres physiques en entrée ont cependant des influences importantes, que nous proposons d'étudier dans cette section.

3.1. Distribution des enchevêtrements

La distribution indiquée comme référence est inspirée de celle proposée par Steenbakkers *et al.* [Steenbakkers 14] (figure I.4). Bien que non simulées pour des réseaux inhomogènes, ce sont les seules informations dont nous disposons, et nous les utiliserons en considérant que chaque réseau homogène de la simulation correspond à nos populations. L'équation (VI.4) proposée, dont la courbe est donnée sur la figure VI.19, n'a pas de sens physique mais permet d'approcher suffisamment les valeurs

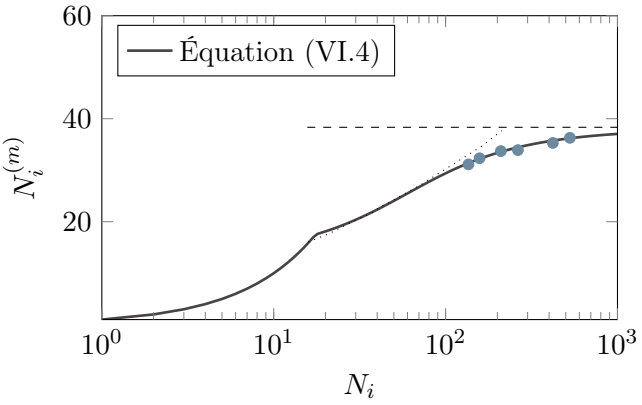


FIGURE VI.19 – Nombre $N_i^{(m)}$ de segments dans la maille amorphe en fonction de N_i en échelle semi-logarithmique. Aux éléments de la figure I.4 est superposée le graphe de l'équation (VI.4).

qui nous intéressent. En-deçà de 16 segments, les chaînes sont trop courtes pour présenter des enchevêtrements : la maille amorphe (pour rappel, sous-chaîne entre deux points d'enchevêtrements) est confondue avec la chaîne.

La longueur de la maille amorphe d'une population intervient dans le calcul de son extension-seuil λ_c de cristallisation (section IV.1.4), qui d'après la condition choisie, vérifie :

$$\widehat{\lambda}_c N^{(m)} = -\frac{4\gamma_e}{\Delta G_f(\lambda_c, N, T)}\,, \tag{VI.5}$$

avec γ_e l'énergie d'interface normale aux chaînes. Ainsi, plus la maille amorphe est petite, plus l'extension-seuil de cristallisation est grande (cristallisation « retardée » lors d'une traction uniaxiale), comme l'illustre la figure VI.20(a). La cristallite formée (de $\widehat{\lambda}_c N^{(m)}$ segments) dépend encore de $N^{(m)}$, mais à l'échelle de la chaîne (qui a $N/N^{(m)}$ mailles amorphes) le nombre de segments cristallisés est $\lambda_c\sqrt{N}$ et n'en

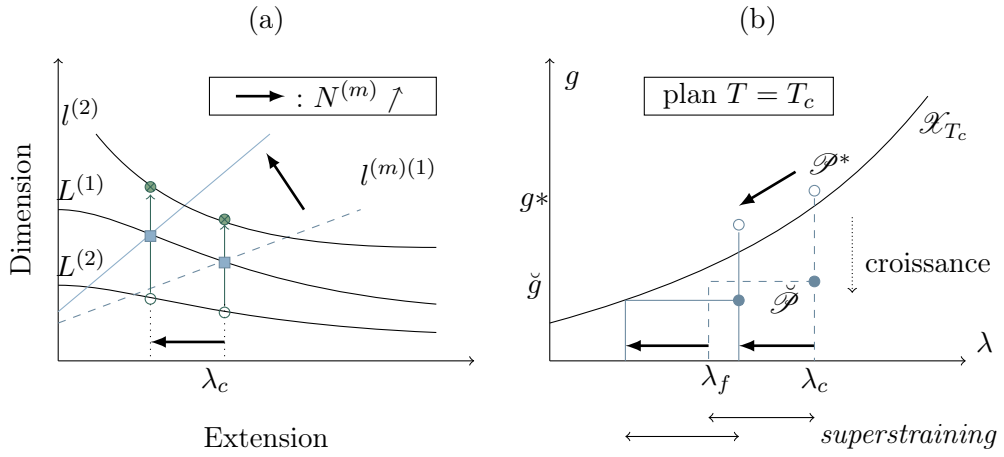


FIGURE VI.20 – Influence de $N^{(m)}$: (a) sur les conditions de cristallisation (adapté de la figure IV.17) et (b) sur les conditions de fusion (coupe en $T = T_c$ de la surface de la figure IV.19, dont l'intersection avec $\mathscr{X}$ est notée $\mathscr{X}_{T_c}$).

dépend par conséquent plus qu'au travers de λ_c. Le calcul des dimensions de la cristallite stable, dont la hauteur ne change pas, ne fait pas nouvellement intervenir $N^{(m)}$. Quant à la fusion, la valeur de $N^{(m)}$ n'a pas de conséquence autre que celle qu'implique la taille de la cristallite sur le calcul du point d'équilibre. En effet, la condition de fusion (équation (IV.30)) s'écrit de façon simplifiée :

$$\sum \frac{2\gamma^{(k)}}{\breve{L}^{(k)}} - \Delta G_f(\lambda, N, T) = 0 \tag{VI.6}$$

où seule $\breve{L}^{(1)} = L^{*(1)} = \widehat{\lambda_{ci}} N^{(m)}$ dépend de $N^{(m)}$ en lui étant proportionnelle. Ainsi, comme représenté sur la figure VI.20(b), quand $N^{(m)}$ augmente, $\breve{g} = \sum(2\gamma^{(k)}/\breve{L}^{(k)})$ diminue et λ_f diminue (en effet, une cristallite plus grande est plus stable). Les enchevêtrements de chaque population i ont donc pour rôle de faire augmenter ou diminuer les λ_{ci}, puis les λ_{fi} en conséquence. Cela signifie que plus le réseau est réticulé, plus les enchevêtrements sont serrés et donc plus la cristallisation est retardée, comme cela est vérifié par les résultats expérimentaux pour des degrés de réticulation supérieurs à $M \approx 6000$–7000 g/mol et à des vitesses de déformation très lentes [5] (figure I.19). De plus, si la taille des cristallites diminue, la portion amorphe restante est plus grande : les populations filles équivalentes ont des chaînes plus longues, conduisant à un nombre caractéristique $\mathscr{N}$ de segments de la portion amorphe de

5. Notre modèle considère toujours le réseau à l'équilibre : les résultats expérimentaux auxquels nous pouvons, d'un strict point de vue, le comparer sont ceux à des vitesses de déformation extrêmement lentes, ou après relaxation à l'extension atteinte (figure 2 de la référence [Candau 15b]). Soulignons par ailleurs que la non-dépendance du seuil de cristallisation au degré de réticulation n'est vérifiée que pour une certaine zone de vitesses (autour de 0,01 et 0,1 s^{-1}), qui ne sont pas les plus lentes (figure I.19 extraite des références [Candau 14a, Candau 16]).

la chaîne représentative plus grand, d'où encore un retard dans le comportement (à une force donnée, l'extension est moins importante si $\mathscr{N}$ est grand). Le tableau VI.21 récapitule les tendances, et la figure VI.22 montre la courbe générique pour

		$N^{(m)}\nearrow$
λ_c	$= 4\gamma_e\sqrt{N}/(\Delta G_f(\lambda_c, N)N^{(m)}b)$	$\searrow$
$L^{*(1)}$	$= -4\gamma_e/\Delta G_f(\lambda_c, N) = \widehat{\lambda_c}N^{(m)}b$	$\nearrow$
$L^{*(2)}$	$(= L^{*(3)}) = L^{*(1)}\gamma_l/\gamma_e$	$\nearrow$
g^*	$= -3\Delta G_f(\lambda_c, N)/2$	$\searrow$
$\breve{L}^{(1)}$	$= L^{*(1)}$	$\nearrow$
$\breve{L}^{(2)}$	$(= \breve{L}^{(3)}) = \sqrt{N/\lambda_c}b$	$\nearrow$
$\breve{g}$	$= -\Delta G_f(\lambda_c, N)/2 + 4\gamma_l/\breve{L}^{(2)}$	$\searrow$
λ_f	(identiques aux évolutions de $\breve{g}$)	$\searrow$
$N_{c,ch}$	$= (L^{*(1)}/b) * (N/N^{(m)}) = \lambda_c\sqrt{N}$	$\searrow$
N_f	$= N^{(m)} - \breve{L}^{(1)}/b = N^{(m)}(1 - \widehat{\lambda_c})$	$\nearrow$

TABLE VI.21 – Influence d'une augmentation de $N^{(m)}$ sur les grandeurs thermodynamiques. La deuxième colonne présente les expressions utiles à la détermination du sens d'évolution.

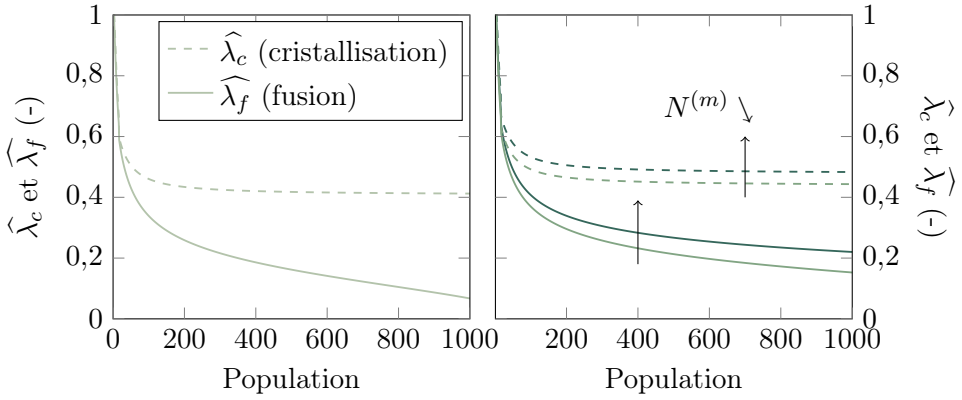


FIGURE VI.22 – (a) Courbe générique de référence. (b) Courbe générique pour des mailles amorphes 1,13 et 1,33 fois plus petites.

la distribution d'enchevêtrements de référence et pour des mailles amorphes plus petites. Nous y observons effectivement que cela a pour effet de globalement retarder la cristallisation et donc pour une même distribution de longueurs de chaîne à une même extension, atteindre des états moins élevés (signifiant un taux de cristallinité plus faible). Il va sans dire que cela a une conséquence directe sur le taux de

cristallinité d'une sphère du modèle *full-network*, comme le montre la figure VI.23. Nous remarquons ici que ces résultats (à un degré de réticulation fixé) ressemblent

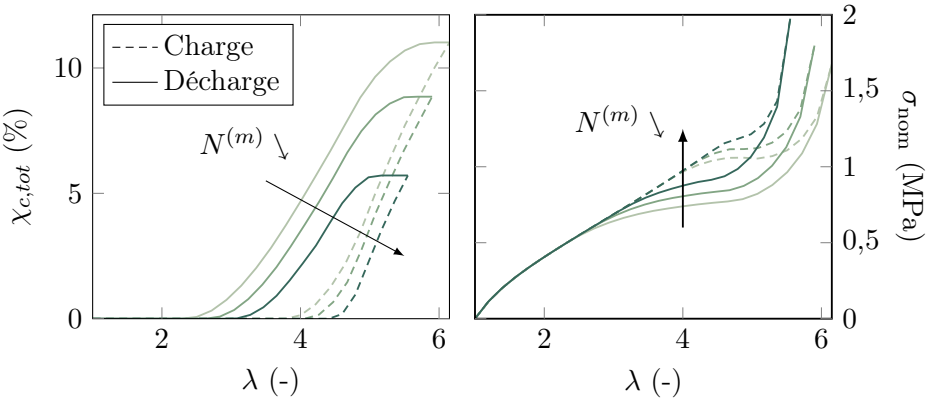


FIGURE VI.23 – Influence de la taille des mailles amorphes sur les courbes de taux de cristalinité et contrainte-déformation. Les tailles sont décroissantes des courbes en couleur claire vers celles en couleur foncée. Paramètres de référence.

fortement au tendances expérimentales des figures I.12(a) (pour le taux de cristallinité [6]) et I.6 (pour la relation contrainte-déformation) concernant la dépendance du comportement au degré de réticulation (quand celui-ci est supérieur à l'optimum de cristallisation) : seuil de cristallisation retardé, taux de cristallinité atteint moindre et augmentation générale des contraintes dans les domaines cristallisés. Ces observations peuvent être mises en relation avec le scénario d'évolution du réseau proposé à la section III.2.2 dans les domaines de régimes stationnaire et asymptotique (degré de réticulation supérieur à celui qualifié d'optimum de cristallisation sur les figures III.13 et III.16). En effet, à ce stade tous les points d'enchevêtrements sont activés (comprendre « effectifs pour leur prise en compte en tant que maille amorphe ») et la réticulation les « consume » progressivement : la figure III.12 indique entre 1,2 pcc et 1,6 pcc de soufre un resserrement général du réseau (régime stationnaire vers asymptotique), laissant présager qu'il en est de même pour le régime asymptotique qui suit. Autrement dit, dans ces domaines de degré de réticulation, la distribution des longueurs de chaîne varie lentement mais le réseau se resserre : la figure VI.23 représente justement ce cas de figure en conservant une distribution de longueurs de chaîne inchangée.

3.2. Énergies d'interface

Pour continuer dans la lignée des paramètres influant sur la courbe générique, étudions maintenant le cas des énergies d'interface. Celles-ci sont cruciales dans la détermination des conditions de cristallisation et de fusion ; nous distinguons ici

6. La relation contrainte-déformation pendant le chargement est donnée dans la référence [Candau 16].

les énergies d'interface latérale γ_l (c'est-à-dire $\gamma^{(2)}$ et $\gamma^{(3)}$) des énergies d'interface normale aux chaînes γ_e (soit $\gamma^{(1)}$).

D'après notre condition de cristallisation, l'extension-seuil de cristallisation est retardée lorsque γ_e augmente : celle-ci, proportionnelle à la hauteur d'un germe[7], a un effet similaire dans l'idée à $N^{(m)}$, comme illustré sur la figure VI.24(a) (à

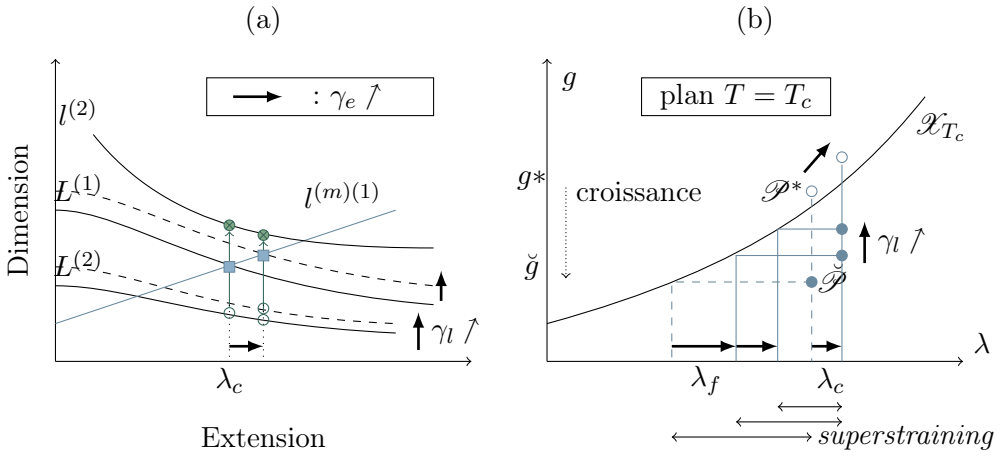


FIGURE VI.24 – Influence de γ_e et γ_l : (a) sur les conditions de cristallisation (adapté de la figure IV.17) et (b) sur les conditions de fusion (coupe en $T = T_c$ de la surface de la figure IV.19), dont l'intersection avec $\mathscr{X}$ est notée $\mathscr{X}_{T_c}$.

mettre en parallèle avec la figure VI.20(a)). C'est ensuite lors de la croissance de la cristallite que les énergies d'interfaces latérales interviennent : en effet, plus γ_l est élevée, plus les tailles latérales du germe critique sont grandes par rapport à la maille amorphe, diminuant la marge autorisée de croissance (cf. figure IV.16). Cela signifie que la variation d'enthalpie libre entre le germe critique et la cristallite stable est faible, d'où un effet de *superstraining* moins marqué lors de la fusion de la cristallite. La figure VI.24(b) illustre ces tendances : l'augmentation de γ_e influe d'abord sur λ_c et la taille finale de la cristallite stable (point $\mathscr{P}*$), puis intervient γ_l dans la variation entre g^* (germe critique) et $\breve{g}$ (cristallite stable). Notons à ce sujet que si γ_l est telle que la taille latérale de la cristallite est plus grande que celle de la maille amorphe, alors la cristallisation ne peut avoir lieu d'après nos conditions de stabilité de cristallite (le point $\breve{\mathscr{P}}$ se trouve « au-dessus » de $\mathscr{X}_{T_c}$). Il faut de plus qu'il y ait une croissance non nulle pour générer une variation d'enthalpie libre conduisant à rendre l'état cristallin stable, afin que le point de fusion (soit le point d'équilibre) diffère du point de cristallisation. Finalement cela conduit à dire que plus γ_l est petit, plus la boucle d'hystérèse est grande. Nous pouvons remarquer cependant que ces énergies d'interface, comme $N^{(m)}$, ont une influence sur le taux de cristallinité de toute la chaîne uniquement par le biais de λ_c.

7. Remarquons cependant que la variation d'extension-seuil implique que la proportionnalité de γ_e avec $L^{(1)}$ n'implique pas celle avec la taille critique $L^{*(1)}$ du germe critique.

Le tableau VI.25 synthétise les sens d'évolution des grandeurs thermodynamiques

		$\gamma_e \nearrow$	$\gamma_l \nearrow$
λ_c	$= 4\gamma_e\sqrt{N}/(\Delta G_f(\lambda_c, N)N^{(m)}b)$	$\nearrow$	$\longrightarrow$
$L^{*(1)}$	$= -4\gamma_e/\Delta G_f(\lambda_c, N) = \widehat{\lambda}_c N^{(m)}b$	$\nearrow$	$\longrightarrow$
$L^{*(2)}$	$(= L^{*(3)}) = L^{*(1)}\gamma_l/\gamma_e$	$\searrow$	$\nearrow$
g^*	$= -3\Delta G_f(\lambda_c, N)/2$	$\nearrow$	$\longrightarrow$
$\breve{L}^{(1)}$	$= L^{*(1)}$	$\nearrow$	$\longrightarrow$
$\breve{L}^{(2)}$	$(= \breve{L}^{(3)}) = \sqrt{N/\lambda_c}b$	$\searrow$	$\longrightarrow$
$\breve{g}$	$= -\Delta G_f(\lambda_c, N)/2 + 4\gamma_l/\breve{L}^{(2)}$	$\nearrow$	$\nearrow$
λ_f	(identiques aux évolutions de $\breve{g}$)	$\nearrow$	$\nearrow$
$N_{c,ch}$	$= (L^{*(1)}/b) * (N/N^{(m)}) = \lambda_c\sqrt{N}$	$\nearrow$	$\longrightarrow$
N_f	$= N^{(m)} - \breve{L}^{(1)}/b = N^{(m)}(1 - \widehat{\lambda}_c)$	$\searrow$	$\longrightarrow$

TABLE VI.25 – Influence d'une augmentation de γ_e et γ_l sur les grandeurs thermodynamiques. La deuxième colonne présente les expressions utiles à la détermination du sens d'évolution.

liées à la cristallisation et la fusion, dues à une augmentation de chacun des paramètres $N^{(m)}$, γ_e et γ_l (pour chacune des colonnes, les autres paramètres sont supposés constants). Pour illustrer ces tendances, la figure VI.26 montre les influences respec-

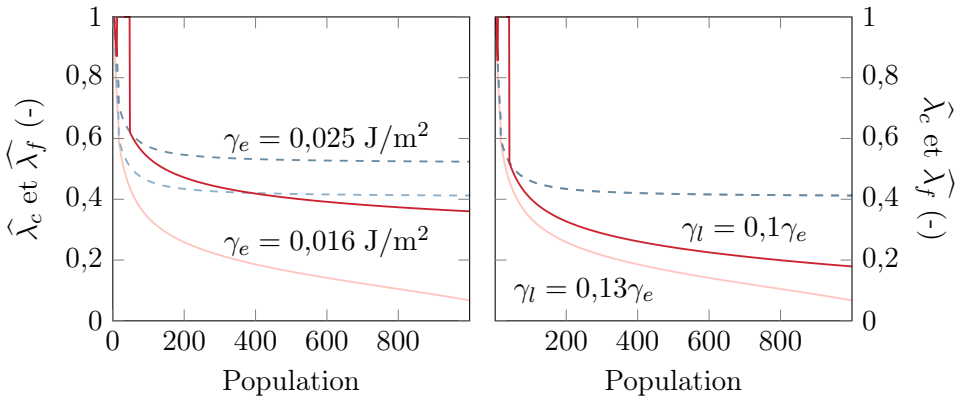


FIGURE VI.26 – (a) Influence de γ_l sur la courbe générique ($\gamma_l = 0{,}020$ J/m^2 en traits foncés et $\gamma_l = 0{,}016$ J/m^2 de référence en traits clairs). (b) Influence de γ_e sur la courbe générique ($\gamma_e = 0{,}13\gamma_l$ en traits foncés et $\gamma_e = 0{,}1\gamma_l$ de référence en traits foncés). En trait plein les extensions-seuils normalisées de cristallisation et en pointillés celles de fusion.

tives d'un changement de γ_e et de γ_l sur la courbe générique. Bien qu'ici supposées

constantes, ces énergies peuvent varier en fonction de N, T et λ (cf. section IV.1.3) : les marges de manœuvre étant trop vastes, nous n'avons pu aboutir à des propositions de formes intéressantes de ces dépendances [8], d'autant plus que le choix de la valeur γ_e est très lié à celui de $N^{(m)}$. La détermination d'une valeur constante n'en est pas pour autant si simple : pour γ_e, nous avons choisi la valeur de 0,016 J/m^{2}à 20 °C permettant d'obtenir des hauteurs de cristallites de l'ordre de celles observées expérimentalement et $\gamma_l = 0{,}1\gamma_e$ afin de rendre le produit $\gamma_l^2\gamma_e$ inférieur de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à celui connu pour les germes à chaînes repliées, comme discuté dans la section IV.1.3 (table IV.12). Cependant, comme observable sur la figure VI.26, l'influence des valeurs choisies est très grande et il suffit de peu pour que la fusion n'ait plus lieu ($\widehat{\lambda_f}$ atteint 0 pour toute une gamme de populations) : cela conduit très vite à une absence totale de fusion, le taux de cristallinité restant alors constant durant toute la décharge, même après le retour à l'état initial. De très faibles valeurs de $\widehat{\lambda_f}$ pourraient toutefois expliquer l'effet d'*inverse yielding* (échantillons 6 et 7 de la figure I.10(b) reproduite d'après [Albouy 05]).

Remarque : perspectives d'amélioration

Afin d'améliorer la modélisation, la relation de Thomas-Staveley pourrait offrir des pistes intéressantes (cf. page 578 de [Hoffman 76]). Celle-ci s'écrit $\gamma_l = \bar{\alpha_1}\Delta H\sqrt{de}$ (dans les conditions de cristallisation thermique), avec $\bar{\alpha}_1$ une constante valant à peu près 0,1 pour les polymères, et d et e les distances entre les chaînes dans les directions a et b de la maille cristalline (ce qui donne $\gamma_l \approx 0{,}0033$ J/mol pour le caoutchouc naturel). L'article de Turnbull et Spaepen [Turnbull 78] propose une autre forme semblant indiquer que $\bar{\alpha}_1 \approx 1 - T/T_f^0$ (qui donne à peu près $0,1$ pour $T = -25$ °C pour le caoutchouc naturel) et faisant intervenir le nombre de monomères dans la chaîne. Le facteur $\sqrt{de}$ est initialement le volume occupé par un monomère pris à la racine cubique, qu'on retrouve dans l'adaptation de la formule par Hoffman [Point 79], écrite en premier sous la forme $\bar{\gamma} = \alpha\Delta H v_0^{1/3}$ (où v_0 est le volume d'une maille cristalline et $\bar{\gamma}$ est l'énergie moyenne des interfaces) et de laquelle s'inspire la relation dite de Thomas-Staveley.

Ces éléments offrent plusieurs pistes de développement : $(1 - T/T_f^0)\Delta H$ n'est autre que ΔG_f à l'état non déformé (cela est naturel d'après les définitions), et l'ajout du terme entropique dû à la déformation ferait intervenir à la fois N et λ. La température est prise en compte dans α, mais pourrait aussi faire varier ΔH (en s'éloignant de la gamme de températures mesurable expérimentalement) ainsi que le volume v_0. Ce dernier, d'après Beurrot (figure 3.5(d) de la référence [Beurrot 12]), varie également en fonction de λ. Finalement, tout comme ΔH, T_f^0 pourrait dépendre de N (notamment pour les faibles valeurs). À tout cela s'ajoute le fait que $\bar{\sigma}$ n'est qu'une moyenne et se décompose de façon inconnue en facteurs γ_l et γ_e. Dans le cas de

8. Nous avons essayé des énergies d'interface croissantes et décroissantes en fonction de N, et il est possible d'obtenir des courbes génériques de cristallisation non monotones, par exemple λ_c décroissant jusqu'à $N = 400$ puis croissant, pouvant éventuellement être une piste à envisager pour étudier l'existence d'un optimum de cristallisation.

la cristallisation thermique, $\gamma_e \approx 2\gamma_l$ (comme c'est le cas des valeurs données dans le tableau IV.9), mais l'évolution de chacun en fonction de la déformation est inconnue. D'après les dimensions expérimentales des hauteurs de cristallites qui restent quasi-constantes durant la déformation, γ_e semble peu varier. D'autre part, les surfaces latérales sont davantage confrontées à l'effet de l'orientation des chaînes, et il est concevable que la variation d'enthalpie libre entre les deux phases puisse diminuer en conséquence, comme proposé à la section IV.1.3 pour le produit $\gamma_l^2\gamma_e$.

Ainsi, la connaissance des énergies d'interface reste à ce jour un défi, et il serait intéressant de s'y atteler, théoriquement ou expérimentalement, puisqu'elles sont un élément clef de la cristallisation.

3.3. Distribution des longueurs de chaîne

Il s'agit désormais d'étudier l'influence de la forme de la distribution des longueurs de chaîne sur les résultats (l'influence du degré de réticulation qui est considéré comme une variable au travers de $\mathscr{N}$ et non un paramètre, sera étudié plus tard). D'après la courbe générique, les chaînes les plus longues cristallisent en premier, donc plus la distribution s'étale vers les longues chaînes, plus le seuil de cristallisation global est atteint rapidement. En effet, l'extension-seuil globale du premier changement d'état (cristallisation de la première population) est :

$$\lambda = \widehat{\lambda_{c,i_{\max}}}\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} \tag{VI.7}$$

avec $i_{\max}$ l'indice de la population ayant les plus longues chaînes dans la distribution, ou bien, quoique plus difficile à définir de façon précise, la première dont la cristallisation influence signicativement le taux de cristallinité. Cette relation indique que pour $\widehat{\lambda_{c,i_{\max}}}$ donnée, plus $\mathscr{N}^{\{0\}}$ est grand plus le seuil de cristallisation est retardé. À l'inverse, pour $\mathscr{N}^{\{0\}}$ donné, le seuil dépend de $\widehat{\lambda_{c,i_{\max}}}$, fourni par la courbe générique. Les extensions-seuils variant relativement peu avec N_i pour les longues chaînes, la fin de queue de la distribution n'a pas beaucoup d'influence tant que $i_{\max}$ est supérieur à 200–400. En-deçà de cette valeur, $\widehat{\lambda_{c,i}}$ augmente plus fortement donc la cristallisation est retardée. Autrement dit, la cristallisation a lieu le plus tôt lorsque $\mathscr{N}^{\{0\}}$ est le plus petit possible et $i_{\max}$ le plus grand possible (ou au moins $i_{\max} > 200$).

Par ailleurs, la diminution maximale de $\mathscr{N}$ (entre l'état initial et l'état le plus cristallisé) est plus importante lorsque la distribution est très étalée, et la diminution devient plus brusque lorsqu'il y a beaucoup de chaînes. Le maximum de la courbe de distribution correspond essentiellement à la zone de populations dont la cristallisation fait varier $\mathscr{N}$ de façon la plus importante, c'est-à-dire dans la plupart des cas là où la vitesse de cristallisation $d\chi_c/d\lambda$ est la plus grande. En effet, d'une part la cristallisation d'une population ayant de nombreuses chaînes implique de nombreux segments cristallisés, et d'autre part la cristallisation d'une population fait diminuer $\mathscr{N}$, faisant atteindre l'extension-seuil de la population suivante plus vite (il s'agit du principe de dilatation de l'axe).

Nous voyons ainsi que la distribution des longueurs de chaîne, et notamment la longueur maximale des chaînes, influe beaucoup sur les résultats. Rappelons finalement que ces observations ne sont faites qu'à l'échelle de la chaîne représentative et non de toute la sphère du modèle *full-network*, qui présente les mêmes tendances qu'une chaîne représentative individuelle.

3.4. Bilan

Mis à part la méthode et le nombre de points de l'intégration numérique, les paramètres du modèle sont des paramètres physiques relatifs au réseau et aux chaînes. Sur ces paramètres repose pourtant la capacité du modèle à produire des résultats similaires à ceux observés expérimentalement. Au-delà même de l'amélioration de la modélisation, il semble important, pour une meilleure compréhension de la cristallisation sous tension, de mieux appréhender les propriétés du réseau à l'échelle de la chaîne pour lesquelles nous manquons cruellement d'informations physiques.

4. Influence des variables

Intéressons-nous à présent à l'influence des variables que sont l'extension maximale atteinte au cours du chargement, le degré de réticulation (moyen) et la température. Ces résultats feront référence aux résultats expérimentaux présentés dans l'état de l'art.

4.1. Influence de l'extension maximale

La figure VI.27 indique les courbes de taux de cristallinité et contrainte-déformation

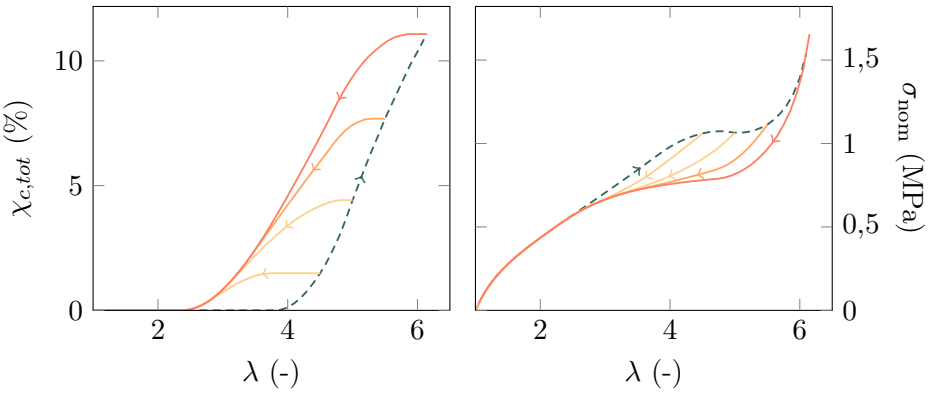


FIGURE VI.27 – Influence de l'extension maximale sur les courbes de taux de cristallinité et contrainte-déformation. Paramètres de référence.

pour des extensions maximales différentes. Les évolutions à l'échelle des chaînes représentatives indiquées dans la section 2.2 augurent bien des résultats observés ici

et les caractéristiques sont similaires aux données expérimentales (figures I.5(a) et I.10), bien qu'aucun effet d'*inverse yielding* ne soit observé ici.

Notre modèle permet également de calculer les orientations des chaînes qui cristallisent. Ainsi, en définissant la désorientation moyenne des cristaux (ici l'angle formé par la direction des chaînes et la direction de traction) à l'échelle de la sphère par :

$$\Psi = \frac{1}{U} \sum_{u \in U} \chi_c(\boldsymbol{u}) \left| \arccos\left(\frac{||\boldsymbol{u}||}{\lambda(\boldsymbol{u})} \right) \right| \tag{VI.8}$$

(soit la moyenne des angles formés par les vecteurs des directions cristallisés pondérés par le taux de cristallinité), nous obtenons les résultats de la figure VI.28, qui

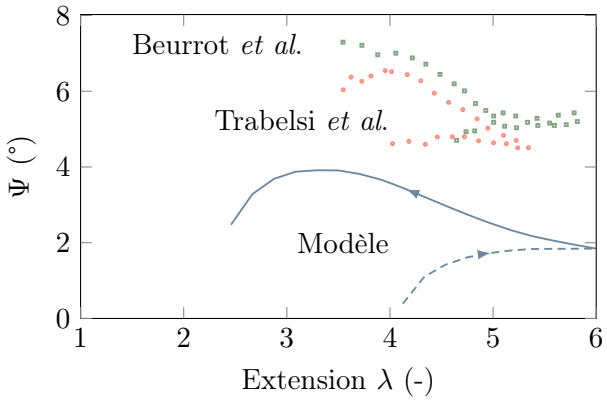


FIGURE VI.28 – Évolution de la désorientation des cristallites en fonction de l'extension lors d'un cycle de traction uniaxiale. Résultat du modèle (ligne pleine) et quelques points expérimentaux de désorientation Ψ_{002} de la littérature [Trabelsi 03, Beurrot 12].

reproduit l'évolution observée expérimentalement (dont des points sont placés sur la figure et un autre exemple est donné sur la figure I.14), exception faite de celles en début de cristallisation et en fin de fusion, qui s'explique simplement par notre choix de modèle *full-network* : le caractère discret des points d'intégration (et notre modélisation) impose qu'une unique chaîne cristallise dans la direction de traction, puis quelques autres autour, et ainsi de suite. Ainsi, des pas d'extension plus serrés devraient permettre d'observer que la désorientation initiale est nulle car la chaîne dans le sens de traction serait la première à cristalliser. Abstraction faite de ces effets, la plus grande désorientation dans la décharge par rapport à la charge est bien reproduite, bien que quantitativement les valeurs soient un peu faibles comparées aux valeurs expérimentales. Ce résultat s'illustre bien par l'image de la sphère du modèle *full-network* et de l'orientation des chaînes sur lesquelles se créent les cristallites.

4.2. Influence du degré de réticulation

Sur la figure VI.29 montrant les courbes de taux de cristallinité et contrainte-

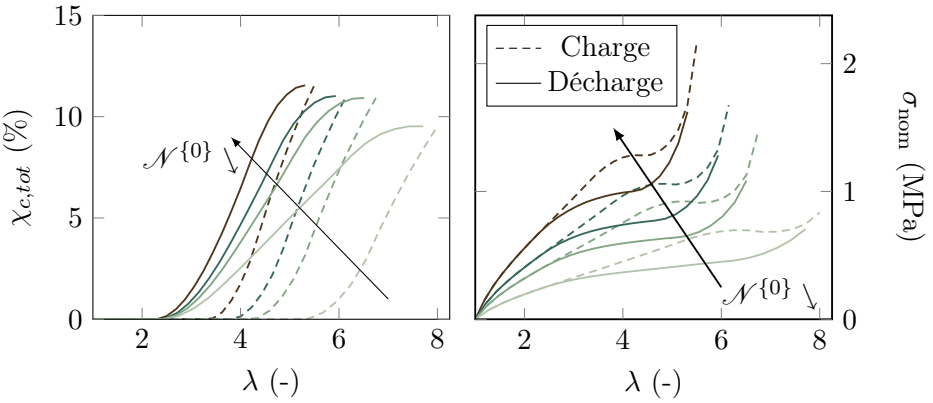


FIGURE VI.29 – Influence du degré de réticulation sur les courbes de taux de cristalinité et contrainte-déformation. Les degrés de réticulation sont croissants des courbes du bas (couleur claire) vers celles du haut (couleur foncée). Paramètres de référence.

déformation, nous observons pour toute la gamme testée, les tendances expérimentales des degrés de réticulation inférieurs à l'optimum de cristallisation [Chenal 07a, Candau 16] (c'est-à-dire que l'optimum est ici inexistant ; nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant). En effet, les seuils de cristallisation et de fusion migrent vers les plus basses extensions au fur et à mesure que $\mathscr{N}^{\{0\}}$ diminue, et les taux de cristallinité ainsi atteints (à une même extension globale) sont de plus en plus élevés, ainsi que les vitesses de cristallisation ($\mathrm{d}\chi_{x,tot}/\mathrm{d}\lambda$). Les hystérèses formées croissent avec la réticulation, ce qui est reflété sur les courbes contrainte-déformation. Celles-ci ont, avant la cristallisation, un comportement attendu d'élévation de la contrainte avec le degré de réticulation.

Les hauteurs moyennes des cristallites sont représentées sur la figure VI.30 et

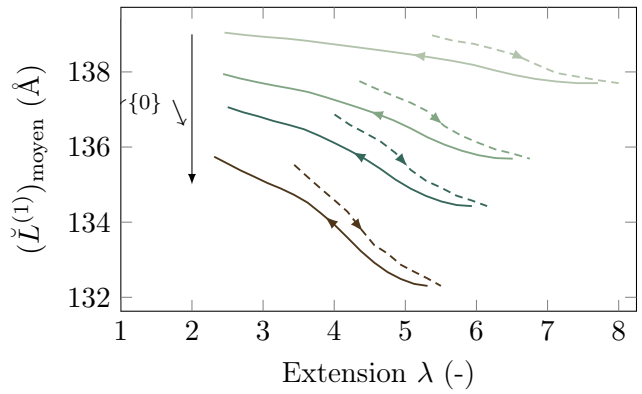


FIGURE VI.30 – Évolution des hauteurs de cristallites moyennes $L^{(1)}$ pour différents degrés de réticulation, qui vont dans l'ordre croissant des courbes du haut (couleur claire) à celles du bas (couleur foncée).

nous y observons que, comme sur la figure I.13 (d'après [Chenal 07a]) et les références [Beurrot 12, Trabelsi 03], elles décroissent avec le degré de réticulation. Ce comportement, comme déjà indiqué pour les résultats expérimentaux, est également attribué à la diminution des tailles des mailles amorphes dans notre modèle. Cependant, dans nos résultats et pour chaque degré de réticulation, la dépendance des hauteurs aux extensions est plus importante que pour les résultats expérimentaux (notamment à la décharge, où elles restent expérimentalement constantes). La tendance générale d'une taille plus petite observée à la fusion à une même extension est toutefois bien reproduite. Les mêmes comportements sont observés pour les tailles latérales, en accord avec les résultats expérimentaux des études des références [Trabelsi 03, Tosaka 04b].

4.3. Influence de la température

Les paramètres de référence rendent l'effet de la température excessif sur les courbes de taux de cristallinité et contrainte-déformation, comme le montre la figure VI.31. Nous y observons en effet, bien que les tendances soient les mêmes que celles

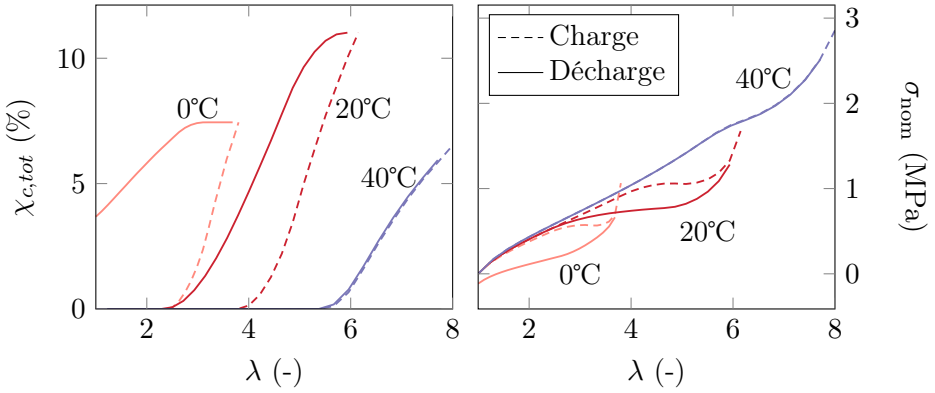


FIGURE VI.31 – Influence de la température sur les courbes de taux de cristalinité et contrainte-déformation. Paramètres de référence.

observées expérimentalement (extensions-seuils retardées avec la température et taux de cristallinité moindre comme montré sur les figures I.17 et I.15(a)), une température entre 45 et 50 °C rend la cristallisation nulle pour ce degré de réticulation (contre plus de 80 °C expérimentalement, sur la figure 4-3 de [Marchal 06] par exemple), et que l'effet sur les extensions seuils est également très important. Afin d'améliorer cela, il faudrait étudier de façon plus approfondie l'influence de la température sur les énergies d'interface (notamment γ_e), comme l'indique par exemple l'équation (44) de la référence [Hoffman 76].

Pour les faibles valeurs de température, nous obtenons tout de même quelques résultats intéressants à mettre en relation avec une étude de Miyamoto qui montre que dans les basses températures, le taux de cristallinité ne revient pas à zéro et rend la tension négative [Miyamoto 03].

Conclusion

Le modèle élaboré permet d'obtenir des résultats dont les caractéristiques sont assez fidèles aux observations expérimentales d'un point de vue qualitatif, bien que quantitativement il n'égale pas les modèles phénoménologiques existants. Les paramètres physiques en entrée sont cruciaux mais nos connaissances actuelles de chacun d'entre eux sont insuffisantes pour les manipuler ou chercher des combinaisons intéressantes. Toutefois, les résultats obtenus et les pistes qu'ils offrent laissent tout de même la possibilité – qui fait tout l'intérêt du choix d'un modèle physique – d'adapter les paramètres afin de reproduire d'autres conditions expérimentales : cela fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre VII

Développements et autres cas d'étude

Introduction

Les résultats de l'application directe du modèle tel que nous l'avons défini à un cas classique de traction uniaxiale ayant été présenté dans le chapitre précédent, nous le confrontons à présent à quelques cas expérimentaux. La première partie s'intéresse à l'existence d'un degré de réticulation « optimal », et la seconde aux chargements biaxiaux. Les cas étudiés permettent de mettre en valeur l'intérêt du choix d'une modélisation physique.

1. Degré de réticulation optimal

L'influence du degré de réticulation présentée dans la section précédente (figure VI.29) ne présente d'optimum pour la cristallisation ni en terme de seuil de cristallisation ([Candau 14a], figure I.19), ni en terme de vitesse de cristallisation $\mathrm{d}\chi_c/\mathrm{d}\lambda$ ou de taux de cristallinité atteint (figures I.12(a) et (b) d'après [Candau 16, Chenal 07a]). Nous nous intéressons ici aux raisons potentielles de l'existence de cet optimum, en considérant uniquement la phase de chargement du cycle. Afin d'illustrer nos propos par comparaison avec des résultats expérimentaux, nous utilisons les quatre courbes post-traitées d'essais de thermoporométrie du chapitre III, que nous appellerons dans la suite *échantillons* ou *courbes testées* $\mathrm{C}_{0,4}$, $\mathrm{C}_{0,8}$, $\mathrm{C}_{1,2}$ et $\mathrm{C}_{1,6}$ pour les différencier de valeurs expérimentales des quatre échantillons de l'étude de Candau *et al.* ($\mathrm{NR}_{0,4}$, $\mathrm{NR}_{0,8}$, $\mathrm{NR}_{1,2}$, $\mathrm{NR}_{1,6}$, tableau III.9) [Candau 14a, Candau 16].

1.1. Seuil de cristallisation

Le jeu d'équilibre entre les énergies d'interface, $N_{i_{\max}}$ et $\mathscr{N}^{\{0\}}$ laisse soupçonner l'existence d'un seuil de cristallisation optimal. En effet, le seuil (global) de cristallisation s'écrit :

$$\lambda_c = \frac{\lambda_{c,i_{\max}}}{\sqrt{N_{i_{\max}}}}\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} = \widehat{\lambda_{c,i_{\max}}}\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}} \tag{VII.1}$$

où $\lambda_{c,i_{\max}}$ et $\widehat{\lambda_{c,i_{\max}}}$ dépendent de γ_e et de la distribution des enchevêtrements $N^{(m)}$. Comme $\widehat{\lambda_{c,i_{\max}}}$ reste à peu près constant pour des chaînes de plus de 100 segments d'après la courbe générique (figure VI.1), si γ_e et $N^{(m)}$ ne varient pas avec $\mathscr{N}^{\{0\}}$, il

en découle que l'extension-seuil globale de cristallisation λ_c dépend de la variation de $\sqrt{\mathscr{N}^{\{0\}}}$ et qu'elle diminue donc avec le degré de réticulation ; c'est la raison pour laquelle le seuil diminue dans les exemples précédents alors qu'il existe un seuil où la tendance s'inverse d'après l'étude expérimentale de Candau *et al.* [Candau 16] (figure I.19).

Des pistes ayant déjà été proposées pour $N^{(m)}$ dans la section VI.3.1, faisons à présent varier γ_e pour étudier cet optimum. Nous pouvons supposer qu'une courte longueur de chaîne restreint sa liberté de mouvement, rendant la cristallisation difficile. Ceci peut se traduire par une énergie d'interface élevée : la figure VII.1 propose

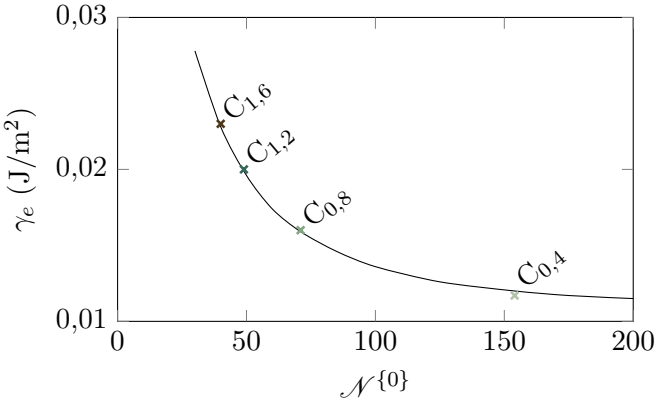


FIGURE VII.1 – Énergie d'interface γ_e en fonction de $\mathscr{N}^{\{0\}}$. Sont indiqués sur la courbe par des croix les valeurs de γ_e pour $C_{0,4}$, $C_{0,8}$, $C_{1,2}$, $C_{1,6}$.

une telle dépendance de γ_e à N (choisie de telle façon que l'exemple qui suit ait la tendance souhaitée, mais ne semblant physiquement pas présenter de contradiction avec l'hypothèse sus-mentionnée). La courbe générique de cristallisation obtenue pour les valeurs de γ_e correspondant aux quatre échantillons testés [1] est donnée sur la figure VII.2. Les points approximatifs $N_{\max}$ de chacun d'eux y sont également placés : ils fournissent $\widehat{\lambda_c}$ pour chacun des degrés de réticulation et nous observons que l'évolution est monotone. Les mêmes éléments sont à présent tracés en extension-seuil non normalisées sur la figure VII.3, où il apparaît alors que l'effet de la diminution de $\mathscr{N}^{\{0\}}$ due à la réticulation est maintenant compensé – et même surpassé – par celui de l'augmentation de γ_e à partir d'un certain degré de réticulation (si γ_e ne dépendait pas du degré de réticulation, les quatre points seraient sur une même courbe). Cela est mis en évidence sur la figure VII.4 qui montre l'évolution des extensions-seuils de cristallisation ainsi calculées en fonction du degré de réticulation exprimé à travers $\mathscr{N}^{\{0\}}$, et exhibe un minimum autour de 75 segments $\approx 7\,000$ g/mol (car l'évolution de γ_e a été choisie pour obtenir cela) alors qu'un γ_e constant aurait fourni une évolution strictement décroissante (et de pente plus douce) avec $\mathscr{N}^{\{0\}}$. Bien que

1. Les courbes suivantes sont en fait tracées pour des valeurs de γ_e un peu plus élevées que celles indiquées sur la figure VII.1.

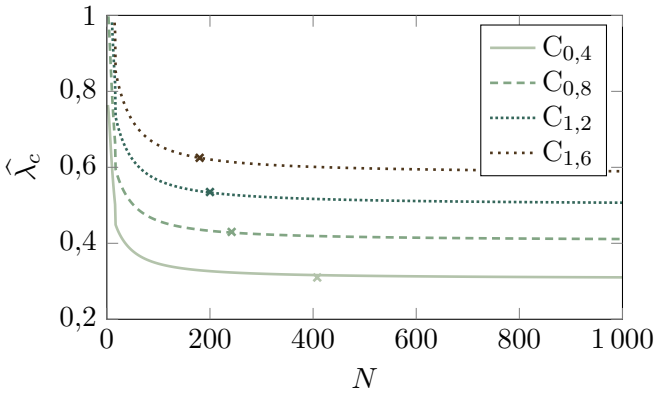


FIGURE VII.2 – Courbes génériques d'extension-seuil normalisée de cristallisation pour les quatre valeurs indiquées sur la figure VII.1 correspondant aux quatre échantillons testés. Les croix indiquent $N_{\max}$ pour chacun d'eux et donc l'extension normalisée à laquelle débute la cristallisation dans le réseau.

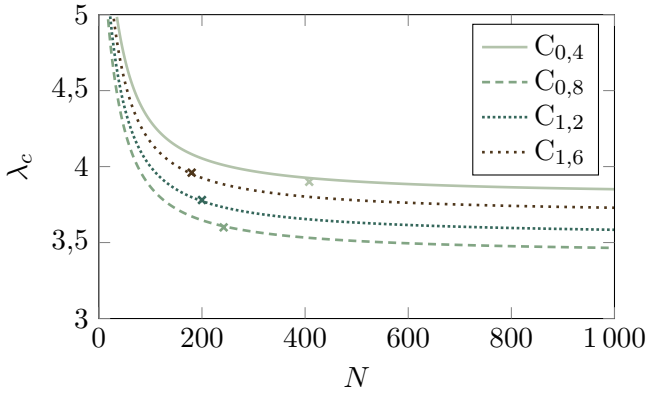


FIGURE VII.3 – Courbes génériques d'extension-seuil (non normalisée) de cristallisation des quatre échantillons testés. Les croix indiquent $N_{\max}$ pour chacun d'eux et donc l'extension globale à laquelle débute la cristallisation dans le réseau.

les distributions ou valeurs de $N_{\max}$ choisies ici puissent être discutables, ce raisonnement est valable tant que $\mathscr{N}^{\{0\}}/N_{\max}$ augmente avec la réticulation, comme c'est le cas sur les courbes obtenues de post-traitement des essais de thermoporométrie (les distributions choisies dans le chapitre précédent étaient cependant telles que ce ratio est toujours constant).

Cet exemple illustre à nouveau l'importance des énergies d'interface et de la compréhension de leur dépendance à la longueur de chaîne ou au degré de réticulation. Plusieurs possibilités de dépendance peuvent être proposées :

– à chaque degré de réticulation est attribuée une énergie d'interface γ_e (constante pour toutes les populations ; il s'agit, tel qu'il est présenté au travers de la figure

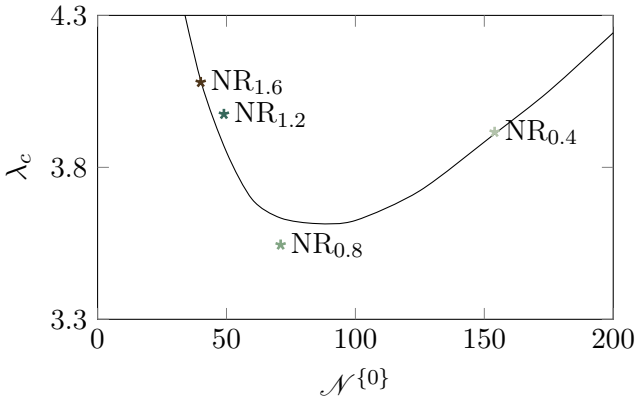


FIGURE VII.4 – Extensions-seuils de cristallisation λ_c en fonction de $\mathscr{N}^{\{0\}}$. Les valeurs expérimentales données par Candau *et al.* [Candau 14a, Candau 16] des quatre échantillons étudiés sont reportées.

VII.1, de notre raisonnement précédent) ;
- à chaque longueur de chaîne est attribuée une énergie d'interface (qui ne change pas quel que soit le degré de réticulation) ;
- à chaque longueur de chaîne est attribuée une énergie d'interface, qui change pour chaque degré de réticulation.

Le dernier cas laisse trop de libertés pour avoir une prise sur le problème, mais penchons-nous sur le second. Il peut être considéré en remplaçant, dans le premier raisonnement, les $\mathscr{N}^{\{0\}}$ de chaque degré de réticulation par le nombre de segments N d'une chaîne. Si cette hypothèse (une énergie d'interface par population) semblait au premier abord plus naturelle, il est en fait également possible de penser qu'exception faite des chaînes les plus courtes, la longueur des chaînes dans un réseau réticulé a peu d'importance sur l'énergie d'interface puisque les enchevêtrements les découpent de façon égale (par ailleurs, si l'énergie d'interface est considérée à une échelle plus petite des molécules, il n'y a chimiquement pas de raison qu'une chaîne plus longue ait une énergie d'interface différente). Ainsi, nous pouvons concevoir que l'énergie d'interface effective dépend davantage de la liberté de mobilité des chaînes (resctriction due au degré de réticulation général) que des longueurs des chaînes (il peut d'ailleurs en être dit de même pour la distribution d'enchevêtrements). Il ne faut cependant pas oublier que ces énergies d'interface peuvent varier en fonction entre autres de l'extension et de l'orientation des chaînes (section IV.1.3), et noter que l'hypothèse simple d'une énergie d'interface plus élevée pour un réseau davantage réticulé n'est pas vérifiée si l'on compare les valeurs que nous utilisons dans le modèle à celles connues pour la cristallisation thermique pour un réseau non réticulé (0,024 J/m^2 d'après le tableau IV.9).

Pour finir, tout le raisonnement précédent peut être revisité en remplaçant γ_e par la taille des enchevêtrements : faire diminuer $N^{(m)}$ retarde la cristallisation comme le faisait l'augmentation de γ_e, et dans les deux cas les tableaux VI.21 et VI.25 in-

diquent que ces choix diminuent la hauteur finale des cristallites avec le degré de réticulation, en accord avec les résultats expérimentaux. Il est par ailleurs naturel de penser que le réseau est plus serré lorsque le degré de réticulation augmente : les résultats de la figure VI.23 faisant varier uniquement $N^{(m)}$ pour un même degré de réticulation donné montrent qu'une diminution générale de la distribution d'enchevêtrements reproduit à elle seule déjà la dépendance au degré de réticulation observée expérimentalement dans le domaine plus réticulé que l'optimum. À la lumière de ces remarques, en assimilant γ_e à la liberté de mobilité des chaînes et $N^{(m)}$ au resserrement du réseau, nous pouvons suggérer la prédominance de chacun de ces deux paramètres sur l'autre en distinguant trois domaines (identiques à ceux de la figure III.13).

- Des degrés de réticulations inférieurs au degré optimal (ou début de la zone de transition), le réseau est suffisamment lâche et la taille des enchevêtrements $N^{(m)}$ varie peu, mais la liberté des chaînes diminuant rapidement, l'énergie d'interface γ_e augmente significativement.
- À partir du degré optimal, les réseaux d'enchevêtrements s'activent et le réseau commence à se resserer (cf. figure III.16), faisant très progressivement diminuer $N^{(m)}$ (γ_e continue d'augmenter).
- À la fin de la zone de transition, les points du réseau II d'enchevêtrements sont totalement consumés et la liberté des chaînes est restreinte, conduisant à une diminution plus marquée de $N^{(m)}$ et une variation moins marquée de γ_e.

1.2. Vitesse maximale de cristallisation

Les choix précédents de γ_e ne suffisent pas pour obtenir un optimum de vitesse de cristallisation. Cependant, si nous considérons que pour des chaînes de longueur inférieure à une masse molaire de $2M_e$ (section III.2.2), les chaînes sont trop courtes pour cristalliser [2], nous empêchons, pour les réticulations les plus élevées, un grand domaine de longueur de chaînes de cristalliser, comme illustré sur la figure VII.5. L'existence d'un domaine non cristallisable est également suggéré par le schéma de distribution des longueurs de chaîne de Candau [Candau 14a] (figure III.11).

Pour les degrés de réticulation élevés, ce domaine englobe une grande proportion des chaînes du réseau et engendre une faible capacité de cristallisation. Il s'avère que si ce seuil d'interdiction de cristallisation est choisi égal à $2M_e$ ($= M_c$), soit $N \approx 50$ segments, l'optimum se trouve à $\nu \approx 1{,}1 \times 10^{-4}$ mol/cm^3, correspondant approximativement au degré optimal indiqué par Chenal *et al.* [Chenal 07a] ($\nu \approx 1{,}2 \times 10^{-4}$ mol/cm^3 ; figure I.12(b) et confirmé par Candau [Candau 14a] ($\mathrm{NR}_{0,8}$ de densité de chaînes $\nu \approx 0{,}99 \times 10^{-4}$ mol/cm^3 parmi les quatre échantillons ; figure I.19). La figure I.12(b) de Chenal *et al.* montre $(\mathrm{d}\chi_c/\mathrm{d}\lambda)_{\max}$, soit la vitesse de cristallisation maximale atteinte durant la déformation ; nous simplifions cette quantité par une vitesse moyenne de cristallisation calculée par $\chi_{c,\max}/(\lambda_{\max} - \lambda_c)$ et la représentons sur

2. Physiquement, les emplacements des extrémités des chaînes sont dictées par la déformation du réseau et ne peuvent pas se placer dans la configuration permettant de cristalliser, ce qu'on peut traduire par exemple par des énergies d'interface importantes.

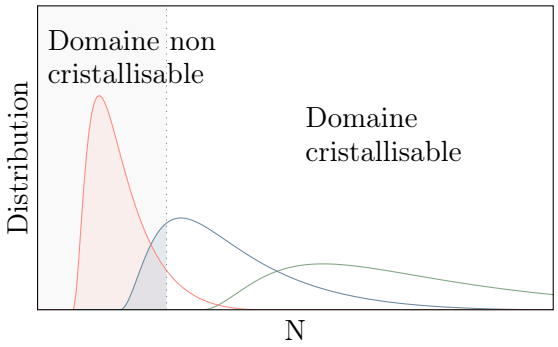


FIGURE VII.5 – Représentation des domaines non cristallisables (chaînes courtes) et diminution du nombre de chaînes cristallisables au fur et à mesure de l'augmentation du degré de réticulation.

la figure VII.6 sur laquelle sont également reportés les éléments de la figure I.12(b).

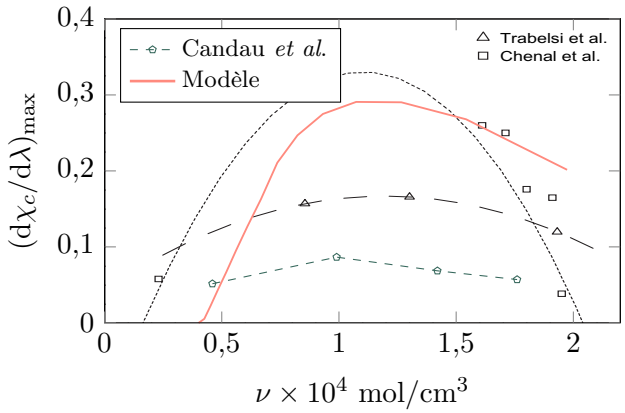


FIGURE VII.6 – Vitesse de cristallisation $(d\chi_c/d\lambda)_{max}$ en fonction de la densité de chaînes de la figure I.12(b) de [Chenal 07a], sur laquelle est superposée la courbe obtenue par le modèle.

La même forme en cloche est obtenue et le scénario proposé à la section III.2.2 est en accord avec ces résultats. Les courbes contrainte-déformation et de taux de cristallinité ainsi obtenues pour la charge sont données sur la figure VII.7 (γ_e est conservé constant).

2. Sollicitation multiaxiale

L'utilisation du modèle *full-network* rend aisée l'application du modèle à une déformation autre que la traction uniaxiale, dont nous souhaitons tirer profit ici. La multiaxialité peut être simulée grâce au paramètre B dans l'expression suivante du

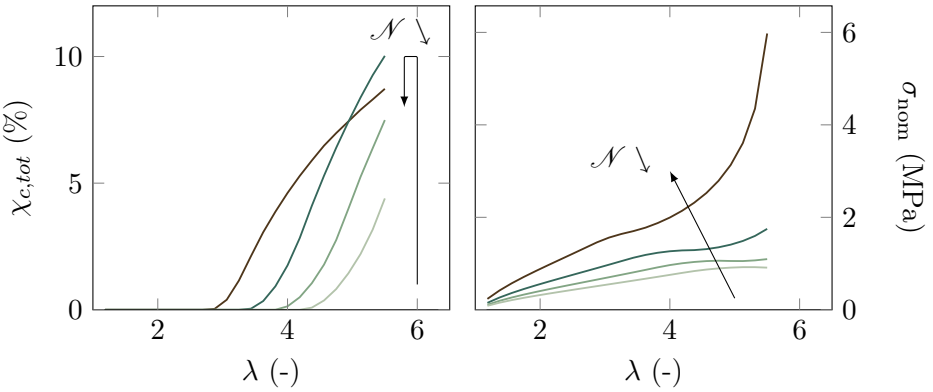


FIGURE VII.7 – Courbes de charge de taux de cristallinité et contrainte-déformation pour $\mathscr{N} = \{35\,;\,55\,;\,75\,;\,96\}$ avec la prise en compte d'un domaine non-cristallisable. Un optimum est bien observé pour le taux de cristallinité.

tenseur gradient de la transformation :

$$\boldsymbol{F} = \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^B & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-1-B} \end{bmatrix} \tag{VII.2}$$

qui, s'il est écrit dans le repère principal de déformation $(\overrightarrow{e_1}, \overrightarrow{e_2}, \overrightarrow{e_3})$, permet d'imposer :

- une traction uniaxiale suivant $\overrightarrow{e_1}$ lorsque $B = -0{,}5$ (utilisé dans la totalité des résultats précédents) ;
- une traction plane (cisaillement pur) suivant $\overrightarrow{e_1}$ lorsque $B = 0$;
- une déformation équi-biaxiale dans les directions $\overrightarrow{e_1}$ et $\overrightarrow{e_2}$ lorsque $B = 1$;
- et plus généralement une déformation biaxiale suivant $\overrightarrow{e_1}$ et $\overrightarrow{e_2}$ lorsque $0 \leqslant B \leqslant 1$.

Les résultats de taux de cristallinité pour $\lambda = 4$ et B égal à -0,5 (déjà connu) ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 et 1 sont donnés sur la figure VII.8 à l'aide de la représentation de la sphère du modèle *full-network* (description identique à celle des figures VI.5 et VI.6) avec trois angles différents (vues normales à $\overrightarrow{e_3}$, $\overrightarrow{e_1}$ puis $\overrightarrow{e_2}$). Le cas $B = -0{,}5$ n'appelle pas de nouveau commentaire et le cas $B = 1$ de traction équi-biaxiale montre une symétrie axiale selon $\overrightarrow{e_3}$ assez prévisible. Les cas intéressants sont les tractions biaxiales asymétriques intermédiaires, mais qui sont finalement sans grande surprise d'après la construction du modèle, puisque la cristallisation d'une chaîne n'y impacte pas celles des autres directions. Nous remarquons tout de même que peu de changements s'opèrent entre $B = -0{,}5$ et $B = 0{,}7$: en effet, en raison de l'existence du seuil de cristallisation, tant que les chaînes de direction $\overrightarrow{e_2}$ ne l'atteignent pas, il ne se produit rien, si ce n'est un léger agrandissement de la zone de « couronne » autour de la direction $\overrightarrow{e_1}$.

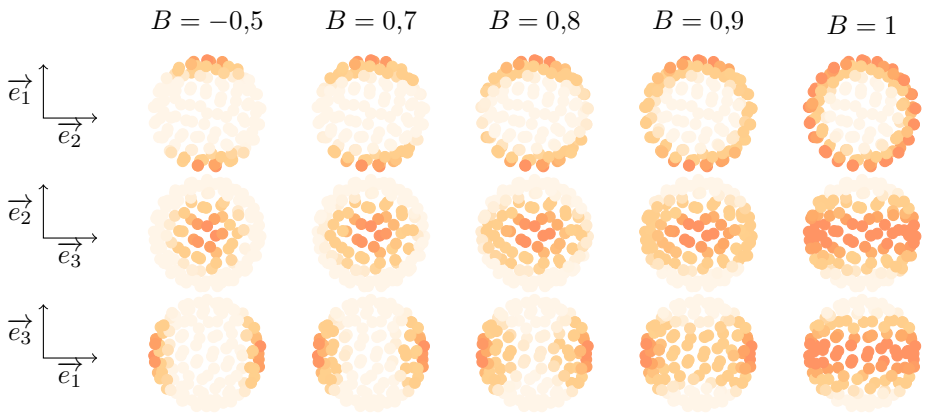


FIGURE VII.8 – Taux de cristallinité et force dans les chaînes des sphères du modèle *full-network* pour des facteurs de biaxialité B différents à $\lambda = 4$.

En revanche, ces modélisations permettent de retrouver les résultats de l'étude de Beurrot (chapitre 4 de la référence [Beurrot 12], dont la figure 4.10 est reproduite sur la figure VII.9(a)) portant sur la multixialité et la désorientation des cristallites [3],

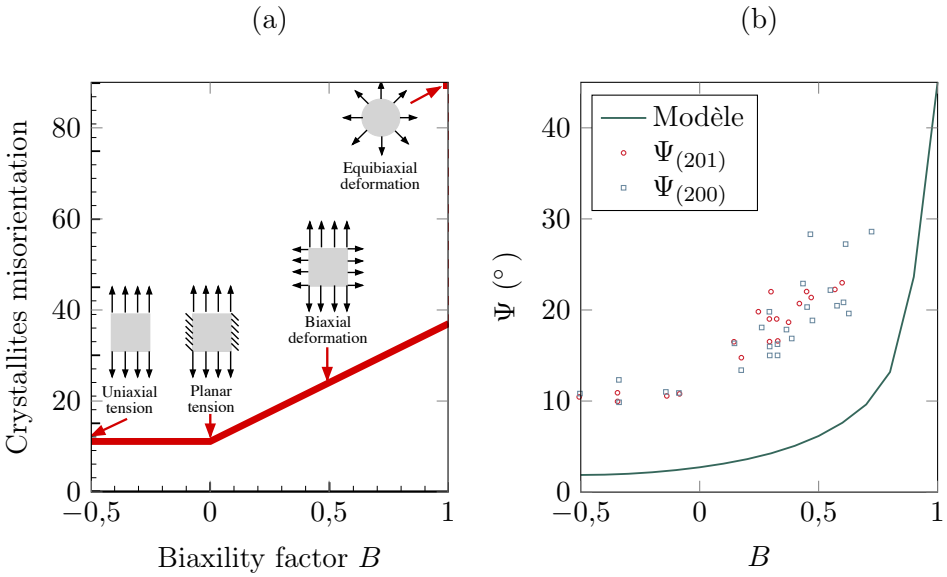


FIGURE VII.9 – Évolution de la désorientation des cristallites avec le facteur de biaxialité B : (a) proposée par l'étude expérimentale de Beurrot (reproduit d'après [Beurrot 12]), et (b) calculée pour $\lambda = 4.5$ avec $\mathcal{N}^{\{0\}}$=76. Sont ajoutés quelques points expérimentaux d'orientation des plans (200) et (201) donnés dans [Beurrot 12].

3. Notons cependant que dans l'étude de Beurrot, le caoutchouc est chargé en noir de carbone.

à savoir que la désorientation des cristallites devient plus importante avec le degré de biaxialité : la figure VII.9(b) montre en effet que Ψ (désorientation par rapport à l'axe $\overrightarrow{e_1}$, calculée à l'aide de l'équation VI.8) augmente. L'évolution obtenue de Ψ conforte le commentaire précédent concernant le seuil à partir duquel l'effet de la déformation biaixale se influe sur la cristallisation, en ceci que la désorientation ne commence à varier qu'autour de $B = 0{,}3$ et n'évolue significativement qu'à partir de $B = 0{,}7$ environ. Par ailleurs, les expériences menant à la proposition du modèle de la figure VII.9 s'arrêtent à $B = 0{,}75$ et l'évolution observée entre $B = 0$ et cette valeur semble effectivement linéaire. La valeur proposée de 90° pour $B = 1$ est vraisemblablement 45°, que nous retrouvons bien par le modèle, et notre tracé semble présager qu'il n'y a pas de discontinuité mais que l'évolution devient plus importante à l'approche de $B = 1$.

Conclusion

Ce dernier chapitre a permis de mettre à profit l'avantage d'un modèle physique pour étudier quelques cas rencontrés expérimentalement dans la littérature. Bien que le point sensible principal du modèle reste les aspects d'énergies d'interface, l'application des intuitions physiques concernant les distributions de longueurs de chaîne et d'enchevêtrements ont permis de retrouver les tendances expérimentales, laissant gager que les choix des caractéristiques physiques choisies comme base du modèle jouent effectivement un rôle prépondérant dans la cristallisation sous tension. La mise en place d'une telle modélisation semble prometteuse dans la mesure où les différentes étapes de sa construction (chaînes inhomogène et hétérogène, conditions de cristallisation, modèle tridimensionnel semi-cristallisé) étant indépendantes les unes des autres, chacune peut être développée et analysée selon les aspects physiques auxquels on souhaite accorder de l'importance. La manipulation de quelques-unes de ces grandeurs a finalement permis dans ce chapitre de témoigner de la cohérence et de la pertinence de la modélisation.

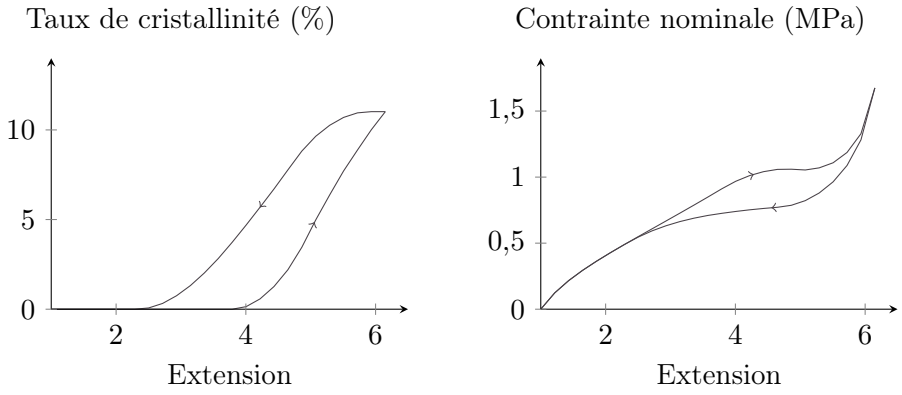
Conclusion générale

Conclusion générale

Au terme de cette thèse dédiée à la modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel, il convient de conclure et de proposer quelques perspectives. La motivation première de ces travaux résidait dans le fait que les modèles existants sont, dans leur très grande majorité, phénoménologiques malgré les nombreux résultats expérimentaux publiés. C'est pourquoi nous sommes-nous orientés vers une modélisation physique et plutôt qualitative du phénomène.

Les chapitres I et II ont permis de proposer dans un premier temps une synthèse des résultats expérimentaux portant sur la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel et de présenter les modèles existants. Le chapitre III a amorcé la modélisation à proprement parler en s'intéressant tout d'abord au caractère inhomogène du réseau amorphe. Son comportement mécanique a été traduit au travers d'une chaîne statistique de Kuhn adaptée pour représenter la distribution des longueurs des chaînes du réseau ; l'hypothèse de déformation à force égale y a été adoptée. L'évolution de cette distribution avec le degré de réticulation a ensuite été étudiée à l'aide d'un post-traitement de mesures de thermoporométrie issues de la littérature, puis un scénario soulignant l'importance des enchevêtrements a été proposé. Dans le chapitre IV, la thermodynamique classique de nucléation a été invoquée afin d'établir des conditions permettant de définir le seuil de cristallisation d'un réseau enchevêtré homogène se déformant. Au cours de ce travail, les valeurs d'énergies d'interface disponibles dans la littérature se sont avérées inadaptées au cas des chaînes orientées, bien trop élevées pour convenir. L'étude de l'équilibre thermodynamique de deux phases a ensuite permis d'établir les conditions de fusion d'une cristallite de taille finie dans un réseau déformé. Si ces expressions et la mise en évidence du fort lien entre température et déformation ne sont pas totalement nouvelles, l'attention portée à la signification physique des équations a permis de clarifier leur relation dans le processus de fusion. Les conditions de cristallisation et de fusion ainsi définies ont été finalement appliquées à chacun des réseaux homogènes constituant le réseau total inhomogène. Enfin, au cours du chapitre V, nous avons introduit la phase cristalline dans la chaîne inhomogène amorphe développée au chapitre III et ainsi défini le comportement d'une chaîne représentative semi-cristallisée, fortement inspirée de celle proposée par Flory. Par la suite, le comportement de cette chaine inhomogène et semi-cristallisée a servi d'élément de base d'un modèle tri-dimensionnel de type *full-network*, approche classiquement appliquée aux réseaux amorphes. Ce travail a donc abouti à une modélisation physique tridimensionnelle incluant à la fois la ther-

modynamique et les caractères inhomogène et enchevêtré du réseau, dont les chaînes s'orientent et cristallisent au fur et à mesure que le système se déforme. Finalement, la recherche d'un algorithme efficace a notamment permis de proposer une interprétation nouvelle de la cristallisation sous tension ; celle-ci se fonde sur l'existence d'états successifs de la matière dont les caractéristiques et les extensions-seuils de cristallisation et de fusion peuvent être calculés par la seule donnée de la distribution initiale de longueurs de chaîne, et donc en dehors de toute sollicitation mécanique ou thermique. Elle invite à repenser la cristallisation sous tension comme un phénomène principalement régi par les caractéristiques du réseau initial. Pour terminer, les chapitres VI et VII ont montré que la modélisation proposée et la façon d'appréhender la cristallisation qui en découle permettent de reproduire qualitativement les courbes typiques d'essais expérimentaux de traction uniaxiale du caoutchouc naturel comme le montre la figure suivante, et, en modifiant les paramètres, de retrouver des propriétés d'existence d'optimum de cristallisation ainsi que des caractéristiques observées lors de chargements biaxiaux.



De cette étude proposant un modèle thermo-mécanique tridimensionnel et physiquement motivé de la cristallisation sous tension se dégagent les contributions suivantes :

- la construction d'une chaîne représentative de l'inhomogénéité de la distribution de longueurs de chaîne dans le réseau sous l'hypothèse de déformation à force égale dont les équations de comportement mécanique sont aussi simples (ne nécessitent pas de résolution d'un système d'équations implicites) que celles obtenues sous l'hypothèse de déformation à extension égale ;
- la proposition d'un scénario d'évolution de l'organisation du réseau de chaînes selon le degré de réticulation, qui explique les tendances observées expérimentalement et met en jeu les masses molaires critique et d'enchevêtrements ;
- l'établissement de conditions de cristallisation et de fusion alliant théorie classique de la thermodynamique et caractère enchevêtré des chaînes ;
- la mise en évidence d'une diminution significative des énergies d'interface dans la cristallisation sous tension due à l'orientation des chaînes ;

- la prise en compte de la cristallisation dans un modèle tridimensionnel de type *full-network*, permettant de reproduire l'anisotropie du matériau induite par la cristallisation, et conduisant, en résumé, au développement d'un modèle de réseau semi-cristallisé ;
- une nouvelle interprétation du phénomène de cristallisation sous tension.

Parmi les nombreux développements futurs possibles, le phénomène d'*inverse yielding* non étudié ici semble constituer une perspective intéressante d'étude à court terme et permettrait de compléter nos travaux sur la fusion. Une prise en compte de l'effet de la vitesse de sollicitation ainsi que l'implantation du modèle dans un code de calcul par éléments finis permettraient de simuler des essais de fatigue et/ou de fissuration. Finalement, le couplage avec la cinétique de cristallisation et la viscosité du matériau conduirait à un modèle plus complet, bien qu'une meilleure connaissance générale des paramètres physiques en jeu – notamment la distribution des longueurs de chaîne et les valeurs des énergies d'interface – soit pour cela indispensable.

Annexes

Annexe A

Conversion de valeurs de degré de réticulation

La table ci-après recense les degrés de réticulation des matériaux utilisés dans quelques travaux relatifs à la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel et utilisés dans le tracé de la figure I.2. Elle a pour simple but la facilitation de comparaison des grandeurs équivalentes et ne cherche pas à montrer ou déterminer une relation exacte entre le taux de soufre et le degré de réticulation.

Les grandeurs fournies dans les articles sont données en gras ; le reste est déduit par les deux prédédentes relations. Pour le calcul des grandeurs équivalentes, nous avons utilisé M =68.11 g/mol et ρ =0.92 g/cm^3 bien que les valeurs données dans les articles (M =68 g/mol et ρ variant entre 0.91 et 0.93 g/cm^3) ne soient pas systématiquement celles-ci.

Remarques

1. Les méthodes de mesure du degré de réticulation sont : par gonflement (G), des courbes mécaniques (M) ou par essais NMR (N).
2. Les valeurs de Che *et al.* son données initialement en g/moldans l'article.
3. Les valeurs barrées indiquent une probable confusion entre densité de chaînes et densité de réticulation dans le calcul de N_m.
4. Chenal fait également varier la quantité d'accélérateur uniquement pour faire varier le taux de réticulation [Chenal 07a] ; seule la plus standard (similaire aux autres) est indiquée ici et les autres données ne sont pas reportées.
5. Les valeurs par essais mécaniques de Candau *et al.* ont été récupérées de figures de l'article.
6. Les valeurs suivies de la mention « f » indique qu'elles ont été prises de la référence [Vieyres 13b], faisant l'hypothèse de réseau fantôme donnant approximativement une densité ν ou ν_r double de celle faisant l'hypothèse de réseau affine.

Références	Soufre (pcr)	Méth.	$\nu \times 10^4$ (mol/cm^3)	$\nu_r \times 10^4$ (mol/cm^3)	M_{ch} (g/mol)	N_M	N
[Albouy 14]	**1,5**	M	0,98	**1,95** (f)	5176	**75**	40
[Candau 14a] [Candau 12] [Candau 14b]	**0,4**	G	**0,46**	0,23	20 000	294	156
	0,8	G	**0,99**	0,49	9 293	137	72
	1,2	G	**1,42**	0,71	6 479	95	50
	1,6	G	**1,76**	1,88	5 227	77	40
	0,4	M	**0,85**	0,43	10 823	159	84
	0,8	M	**1,32**	0,66	6 970	102	54
	1,2	M	**1,52**	0,76	6 053	89	47
	1,6	M	**2,32**	1,16	3 966	58	31
[Che 12]	**0,5**	N	**0,92**	0,46	10 000	147	78
	1	N	**1,2**	0,60	7 692	113	60
	1,5	N	**1,5**	0,74	6 250	92	49
[Chenal 07a] [Chenal 07b]	**1,5**	G	**1,71**	0,86	**5 439**	79	42
[Toki 03b]	**1,5**	M	1,84	0,92	**5 000**	74	39
[Tosaka 04a]	**4,5**	M	**2,12**	1,06	4 340	64	34
	3	M	**1,78**	0,89	5 169	76	40
	2,25	M	**1,46**	0,73	6 301	93	49
	1,5	M	**1,31**	0,66	7 023	103	55
	1,125	M	**1,01**	0,51	9 108	133	71
[Tosaka 12]	**4,5**	M	**2,44**	1,22	3 770	55	29
	2,25	M	**1,95**	0,98	4 718	69	37
	1,125	M	**1,48**	0,74	6 216	91	48
[Trabelsi 03] [Rault 06a] [Rault 06b] [Albouy 05]	**0,8**	G	0,80	**0,40**	11 500	169 ~~**335**~~	89
	1,2	G	1,14	**0,57**	8 070	119 ~~**238**~~	63
	2	G	1,88	**0,94**	4 894	72 ~~**145**~~	38
	0,8	M	0,82	**0,41**	11 220	165	87
	1,2	M	1,24	**0,62**	7 419	109	58
	2	M	1,94	**0,97**	47 42	70	37

TABLE A.1 – Valeurs de densité de réticulation.

Annexe B

Procédure expérimentale des résultats du chapitre IV

Le chapitre IV est en partie le contenu de la référence [Gros 15] mais la procédure expérimentale utilisée pour les résultats présentés (hors du cadre de la thèse) n'y a pas été décrite ; elle est la même que celle adoptée dans [Tosaka 12] et précisée dans cet appendice, le texte reprenant essentiellement la section 2 de l'article [Gros 15] aux figures près, pour lesquelles nous nous référons au texte original.

Par ailleurs, cet article est le fruit du séjour d'un mois effectué à l'Institute of Chemical Research de l'Université de Kyoto dans le cadre de la collaboration avec le professeur M. Tosaka.

1. Materials

Sheets (1 mm or 2 mm thick) of vulcanized NR were prepared. The recipes for the preparation of the samples and the cure conditions are listed in Table B.1. Ring-shaped specimens were die-cut from the sample sheets. The width and circumference of the specimens were ca. 1 mm and 50 mm, respectively. The initial length corresponds to the half of the circumference (i.e. 25 mm).

Sample code	NR-S1.125	NR-S2.25	NR-S4.5
NR[a] (part)	100	100	100
Stearic acid (part)	2	2	2
ZnO (part)	1	1	1
CBS[b] (part)	0.75	1.5	3
Sulfur (part)	1.125	2.25	4.5
Curing time (min)	35	25	20
Network-chain density[c] (m^{-3})	5.03×10^{25}	8.41×10^{25}	12.5×10^{25}

Table B.1 – Recipies and densities of cross-linked NR samples.

a. RSS No.1.

b. N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide, curing temperature with sulfur 140°C.

c. Network-chain density estimated from the initial slope of the stress-strain curve on the basis of the rubber elasticity theory [Treloar 75].

2. WAXD experiments

The WAXD experiments were performed at BL-40XU beam line in SPring-8, Japan. The wave length was 0.0832 nm (15 keV) and the camera length was ca. 125–140 mm. The specimen temperature was 302 K. The drawing axis of the specimen was tilted to adjust the 002 reflection to satisfy the Bragg reflection condition. The two- dimensional WAXD patterns were recorded every 36 ms using a Hamamatsu C4880-80 CCD camera. A custom-made tensile tester [Tosaka 12], which enabled WAXD analysis of a fixed part of the specimen was placed on the beam line. The specimen was deformed to the prefixed stretch ratio, α_s, at 1000 mm/s (40 s^{-1}) and allowed to relax for 14 s. Two-dimensional (2D) WAXD patterns were recorded during and after deformation. The origin (0 s) of the elapsed time t is defined at the cessation of the deformation.

3. Processing of the WAXD data

Equatorial intensity distribution was obtained from the 2D WAXD data using Fit2D software (European Synchrotron Radiation Facility). Then the equatorial intensity distribution was decomposed into linear background, 200 and 120 crystalline reflections and amorphous halo by fitting with Voigt functions using Fityk (peak fitting software) in combination with home-made software to generate automatic execution script. Relative intensity of the 200 reflection, $I(t)$, as a function of elapsed time, t, was calculated from the results of fitting. That is to say,

$$I(t) = \frac{I_{200}(t)}{I_{200}(t) + I_{120}(t) + I_{amorphous}(t)} \tag{B.1}$$

where $I_x(t)$ indicates the integrated intensity of the reflection or halo designated by the subscript x.

Then $I(t)$ was fitted using the formula [Tosaka 12] :

$$I(t) = I_0 + I_f \left[1 - \exp\left(\frac{t}{\tau_f}\right)\right] + I_s \left[1 - \exp\left(\frac{t}{\tau_s}\right)\right] \tag{B.2}$$

where τ_f and τ_s are the time constants of the crystallization processes ($\tau_f < \tau_s$) ; I_f and I_s are, respectively, the amplitude of these processes and I_0 is a constant related to the initial value. As has been described in Ref. [Tosaka 12], time constants do not show definite dependence on the stretch ratio α_s. Considering the experimental error, time constants were regarded as unchanged values, independent of α_s. In this case, each of I_0, I_f and I_s is thought to be proportional to crystallization rate. In a previous study, Tosaka et al. obtained linear dependence of I_0, I_f and I_s on α_s [Tosaka 12]. Therefore, their summation, I_{sum}, was evaluated as a measure of crystallization rate.

In the equatorial intensity distribution, 200 reflection was fitted again with Gaussian function along with linear background. Then crystallite size was estimated by using the Scherrer equation :

$$L_{hkl} = K\lambda/(\beta \cos\theta) \tag{B.3}$$

where L_{hkl} is the crystallite size in the direction perpendicular to the (hkl) plane, λ is the wavelength, b the half width estimated by the Gaussian fitting and θ is the Bragg angle (half of the scattering angle). The value 0.89 was used for K [Klug 74].

4. Tensile measurement

A conventional tensile tester (Shimadzu Autograph AGS-1kNG) was used for the uniaxial tensile measurements. The specimens were stretched at 25 mm/min at 302 K. The tensile force was recorded every 0.5 s.

Annexe C

Glossaire des notations

1. Constantes

Constantes générales		
N_A	$6.02204 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$	Constante d'Avogadro
k	$1.38066 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
Contantes liées au segment de Kuhn ([Mark 06], chapitre 3)		
b	9.34 Å	Longueur d'un segment de Kuhn
M_0	$128.6\ \mathrm{g \cdot mol}^{-1}$	Masse molaire d'un segment de Kuhn
Contantes de la matière		
ρ	$0.91 \times 10^6\ \mathrm{g \cdot cm}^{-3}$	Densité volumique du matériau
M_m	$68\ \mathrm{g \cdot mol}^{-1}$	Masse molaire d'un monomère réel de caoutchouc naturel
Contantes thermodynamiques		
T_m^0	308.7 K	Température de fusion à l'équilibre
ΔH_f	$5.99 \times 10^7\ \mathrm{J \cdot m}^{-3}$	Enthalpie de fusion

2. Exposants et indices

Exposants

$*$	Valeur critique dans la théorie de germination
(m)	Grandeur associée à une maille
$\{e\}$	État du réseau ou numéro d'état correspondant (définition page 128)
$\{0\}$	Grandeur prise à l'état initial de la matière (état $\{e\} = \{0\}$)
0	Grandeur associée à un cristal parfait infini (en thermodynamique)
(k)	Direction de l'espace ($(k) \in \{(1), (2), (3)\}$)

Indices

f	Grandeur relative à la fusion
i	Numérotation générique des populations ($i \in I$)
k	Direction des cristallites ($k \in \{1, 2, 3\}$)

Autres notations

$\breve{}$	Grandeur associée à une cristallite stable
$\widehat{}$	Grandeur (extension) normalisée

3. Variables

La troisième colonne indique le numéro de page de la première apparition de la variable. Quelques variables n'intervenant que très ponctuellement dans le manuscrit, ou n'étant pas ré-utilisées dans le modèle ne sont pas répertoriées.

$\mathscr{B}$	Longueur de segment caractéristique de la chaîne représentative	68
$c_i^{\{e\}}$	Vaut 1 si la population i est cristallisée à l'état $\{e\}$, 0 sinon	128
f	Force d'une chaîne	63
f_i	Force dans une chaîne de la population i	67
$\mathbf{F}$	Gradient des déformations appliqué à la microsphère	117
g	Grandeur égale à $\sum 2\gamma^{(k)}/L^{(k)}$	104
$\breve{g}$	Grandeur égale à $\sum 2\gamma^{(k)}/\breve{L}^{(k)}$	106
ΔG	Variation d'énergie libre de Gibbs associée à la fusion	86
ΔG_f	Enthalpie libre de fusion	86
ΔG^*	Variation d'énergie libre de Gibbs critique associée à la fusion	87
I	Ensemble $\{1, ...N_{\max}\}$ des indices numérotant les populations	67
$\mathbf{I}$	Tenseur identité 3×3	117
l	Distance entre extrémités d'une chaîne	62
l_0	Distance entre extrémités initiale d'une chaîne	62
ℓ	Distance entre extrémités d'une chaîne représentative	68
ℓ_c	Distance entre extrémités d'une chaîne représentative	113
ℓ_0	Distance entre extrémités d'une chaîne représentative au repos	68
L^*	Dimension d'un germe critique	87
$\breve{L}$	Dimension d'un germe stable	100

M_e	Masse molaire entre enchevêtrements	77
M_c	Masse molaire critique	77
n_0	Nombre total de chaînes dans le réseau	117
N	Nombre générique de segments de Kuhn dans une chaîne	62
N_c	Nombre de segments cristallisés dans une chaîne	109
N_{ci}		112
$N^{(m)}$	Nombre de segments dans une maille amorphe	65
$N_i^{(m)}$	Nombre de segments dans une maille amorphe de la population i	112
$N_{\text{fille}}(N_f)$	Nombre de segments d'une chaîne fille équivalente à deux portions amorphes de chaîne dont la somme des segments est N_f	111
N_f	Somme du nombre de segments des portions amorphes de chaîne de part et d'autre d'une cristallite	111
N_{ci}	nombre de segments par cristallite d'une population i	112
$\mathscr{N}$	Nombre de segments caractéristiques (amorphes) d'une chaîne représentative	68
$\mathscr{N}_c$	Nombre de segments caractéristiques cristallisés d'une chaîne représentative	113
$\mathscr{N}^{\{0\}}$	Nombre de segments caractéristiques d'une chaîne représentative à l'état initial ($\mathscr{N}$ à $\{e\} = \{0\}$)	113
p	Pression hydrostatique	117
ΔS_{def}	Variation d'entropie due à la déformation	89
T	Température	63
T_f^0	Température de fusion pour un cristal parfait infini dans un matériau non déformé	90
$T_f^0(\lambda)$	Température de fusion d'un cristal parfait infini dans un matériau déformé	102
$T_f^{(\breve{L})}(\lambda)$	Température de fusion d'un cristal de dimensions $\breve{L}$ dans un matériau déformé	102
U	Ensemble des points d'intégration de la microsphère	133
$\mathbf{u}$	Vecteur unitaire d'origine le centre de la microsphère et d'image un des points d'intégration	117
w_i	Énergie induite par déformation d'une chaîne de N_i segments	117
W	Densité d'énergie de déformation par unité de volume non-déformé	117
α	Rapport entre le nombre de segments d'une maille et la chaîne	65
χ_c	Taux de cristallinité d'une chaîne représentative	113
χ_{am}	Fraction amorphe d'une chaîne représentative	113
γ	Énergie libre d'interface	86
γ_l	Énergie libre d'interface associée aux surfaces latérales	87

γ_e	Énergie libre d'interface associée aux surfaces normales aux chaînes	87
γ_k, $\gamma^{(k)}$	Énergie libre d'interface associée aux surfaces de direction normale (k)	102
λ	Extension d'une chaîne	62
λ_i	Extension d'une chaîne de la population i	66
$\lambda_{i,max}$	Extension maximale d'une chaîne de la population i	66
$\lambda^{(k)}$	Extension suivant la direction (k)	100
λ_c	Extension-seuil de cristallisation (extension à laquelle a lieu la nucléation et la cristallisation)	99
λ_f	Extension-seuil de fusion	102
λ_{ci}	Extension-seuil de cristallisation d'une population i	107
λ_{fi}	Extension-seuil de fusion d'une population i	108
$\lambda(\mathbf{u})$	Extension d'une chaîne macroscopique de direction $\mathbf{u}$	117
λ_{am}	Extension de la partie amorphe de la chaîne macroscopique	113
$\widehat{\lambda}$	Extension normalisée d'une chaîne macroscopique	68
$\widehat{\lambda_i}$	Extension normalisée d'une chaîne de la population i	68
$\widehat{\lambda_{ci}}$	Extension-seuil normalisée de cristallisation d'une population i	108
$\widehat{\lambda_{fi}}$	Extension-seuil normalisée de fusion d'une population i	108
ϕ_i	Proportion massique de N_i-mères dans le mélange hétérogène $(\sum_{i\in I}\phi_i = 1)$	67
φ_i	Fraction en distance entre extrémités de N_i-chaînes dans le mélange	67
Φ_{am}	Ratio des distances entre extrémités *au repos* de la portion amorphe et de la chaîne représentative totale	114
$\boldsymbol{\sigma}$	Tenseur des contraintes (tenseur de Cauchy)	117
$\bar{\boldsymbol{\sigma}}$	Partie déviatorique de $\boldsymbol{\sigma}$	117

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[Abdel-Goad 04] M. Abdel-Goad, W. Pyckhout-Hintzen, S. Kahle, J. Allgaier *et al.*, (2004).
Rheological properties of 1,4-polyisoprene over a large molecular weight range.
Macromolecules, vol. 37, no. 21, p. 8135–8144.

[Albouy 05] P.-A. Albouy, J. Marchal et J. Rault, (2005).
Chain orientation in natural rubber, Part I : The inverse yielding effect.
European Physical Journal E, vol. 17, no. 3, p. 247–259.

[Albouy 12] P.-A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres *et al.*, (2012).
A stroboscopic X-ray apparatus for the study of the kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber.
Polymer, vol. 53, no. 15, p. 3313–3324.

[Albouy 14] P.-A. Albouy, A. Vieyres, R. Perez-Aparicio, O. Sanseau et P. Sotta, (2014).
The impact of strain-induced crystallization on strain during mechanical cycling of cross-linked natural rubber.
Polymer, vol. 55, no. 16, SI, p. 4022–4031.

[Albouy 15] P.-A. Albouy et P. Sotta, (2015).
Strain-induced crystallization in natural rubber, p. 1–39.
Advances in polymer science. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

[Amnuaypornsri 12] S. Amnuaypornsri, S. Toki, B. S. Hsiao et J. Sakdapipanich, (2012).
The effects of endlinking network and entanglement to stress-strain relation and strain-induced crystallization of unvulcanized and vulcanized natural rubber.
Polymer, vol. 53, no. 15, p. 3325–3330.

[Andersen 78] P. G. Andersen et S. H. Carr, (1978).
Crystal nucleation in sheared polymer melts.
Polymer Engineering and Science, vol. 18, no. 3, p. 215–221.

[Andrews 62] E. H. Andrews, (1962).
Spherulite morphology in thin films of natural rubber.
Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 270, no. 1341, p. 232–241.

[Andrews 64] E. H. Andrews, (1964).
Crystalline morphology in thin films of natural rubber. II. Crystallization under strain.
Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 277, no. 1371, p. 562–570.

[Andrews 71] E. H. Andrews, (1971).
The influence of morphology on the mechanical proporties of crystalline polymers.
Pure and Applied Chemistry, vol. 31, no. 1-2, p. 91–112.

[Arruda 93] E. M. Arruda et M. C. Boyce, (1993).
Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining.
International Journal of Plasticity, vol. 9, no. 6, p. 697–720.

[Beurrot 12] S. Beurrot, (2012).
Cristallisation sous contrainte du caoutchouc naturel en fatigue et sous sollicitation multiaxiale.
Thèse, Ecole Centrale de Nantes.

[Beurrot 13] S. Beurrot, B. Huneau, E. Verron et P. Rublon, (2013).
Strain-induced crystallization of carbon black-filled natural rubber during fatigue measured by *in situ* synchrotron X-ray diffraction.
International Journal of Fatigue, vol. 47, p. 1–7.

[Boyce 00] M. C. Boyce et E. M. Arruda, (2000).
Constitutive models of rubber elasticity : a review.
Rubber Chemistry and Technology, vol. 73, no. 3, p. 504–523.

[Bunn 42] C. W. Bunn, (1942).
Molecular structure and rubber-like elasticity. I. The crystal structures of β Gutta-Percha, rubber and polychloroprene.
Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 180, no. 980, p. 40–66.

[Candau 12] N. Candau, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier *et al.*, (2012).
Characteristic time of strain induced crystallization of cross-linked natural rubber.
Polymer, vol. 53, no. 13, p. 2540–2543.

[Candau 14a] N. Candau, (2014).
Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques.
Thèse, INSA de Lyon.

[Candau 14b] N. Candau, R. Laghmach, L. Chazeau, J.-M. Chenal *et al.*, (2014).
Strain-induced crystallization of natural rubber and cross-link densities heterogeneities.
Macromolecules, vol. 47, no. 16, p. 5815–5824.

[Candau 15a] N. Candau, R. Laghmach, L. Chazeau, J.-M. Chenal *et al.*, (2015).
Temperature dependence of strain-induced crystallization in natural rubber : On the presence of different crystallite populations.
Polymer, vol. 60, p. 115–124.

[Candau 15b] N. Candau, R. Laghrnach, L. Chazeau, J.-M. Chenal *et al.*, (2015).
Influence of strain rate and temperature on the onset of strain induced crystallization in natural rubber.
European Polymer Journal, vol. 64, p. 244–252.

[Candau 16] N. Candau, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier et E. Munch, (2016).
Complex dependence on the elastically active chains density of the strain induced crystallization of vulcanized natural rubbers, from low to high strain rate.
Polymer, vol. 97, p. 158–166.

[Carol 04] I. Carol, M. Jirásek et Z. P. Bažant, (2004).
A framework for microplane models at large strain, with application to hyperelasticity.
International Journal of Solids and Structures, vol. 41, no. 2, p. 511–557.

[Che 12] J. Che, S. Toki, JL. Valentín, J. Brasero *et al.*, (2012).
Chain dynamics and strain-induced crystallization of pre- and postvulcanized natural rubber latex using proton multiple quantum NMR and uniaxial deformation by *in situ* synchrotron X-ray diffraction.
Macromolecules, vol. 45, no. 16, p. 6491–6503.

[Che 13] J. Che, C. Burger, S. Toki, L. Rong *et al.*, (2013).
Crystal and crystallites structure of natural rubber and peroxide-vulcanized natural rubber by a two-dimensional wide-angle X-ray diffraction simulation method. II. Strain-induced crystallization versus temperature-induced crystalli-

zation.
Macromolecules, vol. 46, no. 24, p. 9712–9721.

[Chenal 07a] J.-M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal et C. Gauthier, (2007).
Molecular weight between physical entanglements in natural rubber : a critical parameter during strain-induced crystallization.
Polymer, vol. 48, no. 4, p. 1042–1046.

[Chenal 07b] J.-M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy et Y. Bomal, (2007).
Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber.
Polymer, vol. 48, no. 23, p. 6893–6901.

[Cohen 91] A. Cohen, (1991).
A Padé approximant to the inverse Langevin function.
Rheologica Acta, vol. 30, no. 3, p. 270–273.

[Coppola 01] S. Coppola, N. Grizzuti et P. L. Maffettone, (2001).
Microrheological modeling of flow-induced crystallization.
Macromolecules, vol. 34, no. 14, p. 5030–5036.

[Dargazany 14] R. Dargazany, V. N. Khiem, E. A. Poshtan et M. Itskov, (2014).
Constitutive modeling of strain-induced crystallization in filled rubbers.
Physical Review E, vol. 89, no. 2.

[Doi 78a] M. Doi et S. F. Edwards, (1978).
Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1. Brownian motion in the equilibrium state.
Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2, vol. 74, p. 1789–1801.

[Doi 78b] M. Doi et S. F. Edwards, (1978).
Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2. Molecular motion under flow.
Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2, vol. 74, p. 1802–1817.

[Doi 78c] M. Doi et S. F. Edwards, (1978).
Dynamics of concentrated polymer systems. Part 3. The constitutive equation.
Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2, vol. 74, p. 1818–1832.

[Edwards 67] S. F. Edwards, (1967).
The statistical mechanics of polymerized material.
Proceedings of the Physical Society, vol. 92, no. 1, p. 9.

[Edwards 86] S. F. Edwards et T. Vilgis, (1986).
The effect of entanglements in rubber elasticity.
Polymer, vol. 27, no. 4, p. 483–492.

[Edwards 88] S. F. Edwards et T. A. Vilgis, (1988).
The tube model theory of rubber elasticity.
Reports on Progress in Physics, vol. 51, no. 2, p. 243.

[Erman 82] B. Erman et P. J. Flory, (1982).
Relationships between stress, strain, and molecular constitution of polymer networks. Comparison of theory with experiments.
Macromolecules, vol. 15, no. 3, p. 806–811.

[Everaers 12] R. Everaers, (2012).
Topological versus rheological entanglement length in primitive-path analysis protocols, tube models, and slip-link models.
Physical Review E, vol. 86, p. 022801.

[Fetters 94] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten et A. Zirkel, (1994).
Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties.
Macromolecules, vol. 27, no. 17, p. 4639–4647.

[Flory 43] P. J. Flory et J. Jr.. Rehner, (1943).
Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. II. Swelling.
The Journal of Chemical Physics, vol. 11, p. 521–526.

[Flory 47] P. J. Flory, (1947).
Thermodynamics of crystallization in high polymers. 1. Crystallization induced by stretching.
Journal of Chemical Physics, vol. 15, no. 6, p. 397–408.

[Flory 53] P. J. Flory, (1953).
Principles of polymer chemistry.
Baker lectures 1948. Cornell University Press.

[Flory 82] P. J. Flory et B. Erman, (1982).
Theory of elasticity of polymer networks. 3.
Macromolecules, vol. 15, no. 3, p. 800–806.

[Fukahori 10] Y. Fukahori, (2010).
Mechanism of the self-reinforcement of cross-linked NR generated through the strain-induced crystallization.
Polymer, vol. 51, no. 7, p. 1621–1631.

[Gaylord 76a] R. J. Gaylord, (1976).
Theory of stress-induced crystallization of crosslinked polymeric networks.

Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, vol. 14, no. 10, p. 1827–1837.

[Gaylord 76b] R. J. Gaylord et D. J. Lohse, (1976).
Morphological changes during oriented polymer crystallization.
Polymer Engineering and Science, vol. 16, no. 3, p. 163–167.

[Gros 15] A. Gros, M. Tosaka, B. Huneau, E. Verron *et al.*, (2015).
Dominating factor of strain-induced crystallization in natural rubber.
Polymer, vol. 76, p. 230–236.

[Guilié 14] J. Guilié, (2014).
Comportement à la rupture et caractérisation mécanique des caoutchoucs cristallisants sous contrainte.
Thèse, Ecole Polytechnique X.

[Guilie 15] J. Guilie, L. Thien-Nga et P. Le Tallec, (2015).
Micro-sphere model for strain-induced crystallisation and three-dimensional applications.
Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 81, p. 58–74.

[Guth 34] E. Guth et H. Mark, (1934).
Zur innermolekularen, Statistik, insbesondere bei Kettenmolekiilen I.
Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, vol. 65, no. 1, p. 93–121.

[Hoffman 61] J. D. Hoffman et J. I. Lauritzen, (1961).
Crystallization of bulk polymers with chain folding : theory of growth of lamellar spherulites.
Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. A 65, no. 4, p. 297–336.

[Hoffman 76] J. D. Hoffman, G. Thomas Davis et J. I. Lauritzen, (1976).
Treatise on solid state chemistry, chapitre *The rate of crystallization of linear polymers with chain folding.*
Plenum Press.

[Hoffman 97] J. D. Hoffman et R. L. Miller, (1997).
Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment.
Polymer, vol. 38, no. 13, p. 3151–3212.

[Huneau 11] B. Huneau, (2011).
Strain-induced crystallization of natural rubber : a review of

X-ray diffraction investigations.
Rubber Chemistry and Technology, vol. 84, no. 3, p. 425–452.

[Ikeda 08] Y. Ikeda et S. Kohjiya, (2008).
Study on strain-induded crystallization of crosslinked natural rubber by synchrotron radiation.
Nihon Reoroji Gakkaishi, vol. 36, no. 1, p. 9–17.

[Ikeda 09] Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo *et al.*, (2009).
Vulcanization : new focus on a traditional technology by small-angle neutron scattering.
Macromolecules, vol. 42, no. 7, p. 2741–2748.

[Ikeda 14] Y. Ikeda, (2014).
Chemistry, manufacture and applications of natural rubber, chapitre *Understanding network control by vulcanization for sulfur cross-linked natural rubber (NR).*
Woodhead Publishing.

[Ishikiriyama 95] K. Ishikiriyama, M. Todoki et K. Motomura, (1995).
Pore size distribution (PSD) measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry. I. Optimization for determination of PSD.
Journal of Colloid and Interface Science, vol. 171, no. 1, p. 92–102.

[James 43] H. M. James et E. Guth, (1943).
Theory of the elastic properties of rubber.
The Journal of Chemical Physics, vol. 11, no. 10, p. 455–481.

[Jedynak 15] R. Jedynak, (2015).
Approximation of the inverse Langevin function revisited.
Rheologica Acta, vol. 54, no. 1, p. 29–39.

[Kawahara 04] S. Kawahara, K. Takano, J. Yunyongwattanakorn, Y. Isono *et al.*, (2004).
Crystal nucleation and growth of natural rubber purified by deproteinization and trans-esterification.
Polymer Journal, vol. 36, no. 5, p. 361–367.

[Klug 74] HP. Klug et LE. Alexander, (1974).
X-ray diffraction : procedures for polycrystalline and amorphous materials.
Wiley-Interscience, New York, 2ème edition.

[Kroon 10] M. Kroon, (2010).
A constitutive model for strain-crystallising rubber-like materials.
Mechanics of Materials, vol. 42, no. 9, p. 873–885.

[Kuhn 34] W. Kuhn, (1934).
Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen.
Kolloid-Zeitschrift, vol. 68, no. 1, p. 2–15.

[Kuhn 42] W. Kuhn et F. Grün, (1942).
Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe.
Kolloid-Zeitschrift, vol. 101, no. 3, p. 248–271.

[Laghmach 14] R. Laghmach, (2014).
Modélisation de la cristallisation des élastomères sous sollicitation mécanique par champ de phase.
Thèse, INSA Lyon.

[Laghmach 15] R. Laghmach, N. Candau, L. Chazeau, E. Munch et T. Biben, (2015).
Phase field modelling of strain induced crystal growth in an elastic matrix.
Journal of Chemical Physics, vol. 142, no. 24.

[Landry 05] M. R. Landry, (2005).
Thermoporometry by differential scanning calorimetry : experimental considerations and applications.
Thermochimica Acta, vol. 433, p. 27–50.

[Leitner 55] M. Leitner, (1955).
Young's modulus of crystalline, unstretched rubber.
Transactions of the Faraday Society, vol. 51, p. 1015–1021.

[Leonov 05] A. I. Leonov, (2005).
A hybrid model of rubber elasticity in simple extension.
Polymer, vol. 46, no. 15, p. 5596–5607.

[Li 11] Y. Li, M. Kröger et W. K. Liu, (2011).
Primitive chain network study on uncrosslinked and crosslinked cis-polyisoprene polymers.
Polymer, vol. 52, no. 25, p. 5867–5878.

[Lu 14] Y. Lu, Y. Wang, Z. Jiang et Y. Men, (2014).
Molecular weight dependency of surface free energy of native and stabilized crystallites in isotactic polypropylene.
ACS Macro Letters, vol. 3, no. 11, p. 1101–1105.

[Luch 73] D. Luch et G. S. Y. Yeh, (1973).
Morphology of strain-induced crystallization of natural rubber. I. Electron microscopy on uncrosslinked thin film.
Journal of Macromolecular Science, Part B, vol. 7, no. 1, p. 121–155.

[Mandelkern 02] L. Mandelkern, (2002).
Crystallization of polymers. Volume 1. Equilibrium concepts.
Cambridge University Press, 2ème edition.

[Mandelkern 04] L. Mandelkern, (2004).
Crystallization of polymers. Volume 2. Kinetics and mechanisms.
Cambridge University Press.

[Marchal 06] J. Marchal, (2006).
Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : effet sur les chaînes amorphes.
Thèse, Université Paris Sud - Paris XI.

[Marckmann 06] G. Marckmann et E. Verron, (2006).
Comparison of hyperelastic models for rubber-like materials.
Rubber Chemistry and Technology, vol. 79, no. 5, p. 835–858.

[Mark 06] J. E. Mark, (2006).
Physical properties of polymers handbook.
Springer, 2ème edition.

[Mark 09] J. E. Mark, (2009).
The polymer data handbook.
Oxford University Press, 2ème edition.

[Miehe 04] C. Miehe, S. Göktepe et F. Lulei, (2004).
A micro-macro approach to rubber-like materials – Part I : the non-affine micro-sphere model of rubber elasticity.
Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 52, no. 11, p. 2617–2660.

[Mistry 14] S. J. Mistry et S. Govindjee, (2014).
A micro-mechanically based continuum model for strain-induced crystallization in natural rubber.
International Journal of Solids and Structures, vol. 51, no. 2, p. 530–539.

[Miyamoto 03] Y. Miyamoto, H. Yamao, et K. Sekimoto, (2003).
Crystallization and Melting of Polyisoprene Rubber under Uniaxial Deformation.
Macromolecules, vol. 36, no. 17, p. 6462–6471.

[Murakami 02] S. Murakami, K. Senoo, S. Toki et S. Kohjiya, (2002).
Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by *in situ* wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation.
Polymer, vol. 43, no. 7, p. 2117–2120.

[Okumura 04] K. Okumura, (2004).
Toughness of double elastic networks.
Europhysics Letters, vol. 67, no. 3, p. 470.

[Point 79] J.-J. Point, J. Rault, J. D. Hoffman, A. J. Kovacs *et al.*, (1979).

General discussion.
Faraday Discussions of the Chemical Society, vol. 68, p. 365–490.

[Poompradub 05] S. Poompradub, M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda *et al.*, (2005).
Mechanism of strain-induced crystallization in filled and unfilled natural rubber vulcanizates.
Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 10, 1.

[Rault 06a] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein et P.-A. Albouy, (2006).
Chain orientation in natural rubber, Part II : ^{2}H NMR study.
European Physical Journal E, vol. 21, no. 3, p. 243–261.

[Rault 06b] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein et P.-A. Albouy, (2006).
Stress-induced crystallization and reinforcement in filled natural rubbers : ^{2}H NMR study.
Macromolecules, vol. 39, no. 24, p. 8356–8368.

[Roberts 55] D. E. Roberts et L. Mandelkern, (1955).
Thermodynamics of crystallization in high polymers : Natural Rubber.
Journal of the American Chemical Society, vol. 77, no. 3, p. 781–786.

[Rubinstein 03] M. Rubinstein et RH. Colby, (2003).
Polymer physics.
Oxford University Press.

[Rublon 13] P. Rublon, (2013).
Etude expérimentale multi-échelle de la propagation de fissure de fatigue dans le caoutchouc naturel.
Thèse, Ecole Centrale de Nantes.

[Saalwächter 05] K. Saalwächter, B. Herrero et M. A. López-Manchado, (2005).
Chain order and cross-link density of elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR.
Macromolecules, vol. 38, no. 23, p. 9650–9660.

[Saalwächter 07] K. Saalwächter, (2007).
Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials.
Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol. 51, no. 1, p. 1–35.

[Saidan 05] M. Saidan, (2005).
Deformation-induced crystallization in rubber-like materials.
Thèse, Technische Universität, Darmstadt.

[Samaca Martinez 13] J. R. Samaca Martinez, J.-B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint et J. Caillard, (2013).
Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 2 : quantitative calorimetric analysis.
Polymer, vol. 54, p. 2227–2736.

[Sanders 68] J. F. Sanders, J. D. Ferry et R. H. Valentine, (1968).
Viscoelastic properties of 1,2-polybutadiene – comparison with natural rubber and other elastomers.
Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics, vol. 6, no. 5, p. 967–980.

[Sloan 04] I. H. Sloan et R. S. Womersley, (2004).
Extremal systems of points and numerical integration on the sphere.
Advances in Computational Mathematics, vol. 21, no. 1, p. 107–125.

[Smith 41] W. H. Smith et N. P. Hanna, (1941).
Comparison between the observed density of crystalline rubber and the density calculated from X-ray data.
Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 27, no. 3, p. 229–236.

[Smith 76] K. J. Jr. Smith, (1976).
Crystallization of networks under stress.
Polymer Engineering and Science, vol. 16, no. 3, p. 168–175.

[Steenbakkers 14] R. J. A. Steenbakkers, C. Tzoumanekas, Y. Li, W. K. Liu *et al.*, (2014).
Primitive-path statistics of entangled polymers : mapping multi-chain simulations onto single-chain mean-field models.
New Journal of Physics, vol. 16, p. 015027.

[Suzuki 10] T. Suzuki, N. Osaka, H. Endo, M. Shibayama *et al.*, (2010).
Nonuniformity in cross-linked natural rubber as revealed by contrast-variation small-angle neutron scattering.
Macromolecules, vol. 43, no. 3, p. 1556–1563.

[Tanaka 01] Y. Tanaka, (2001).
Structural characterization of natural polyisoprenes : solve the mystery of natural rubber based on structural study.
Rubber Chemistry and Technology, vol. 74, no. 3, p. 355–375.

[Tangpakdee 96] J. Tangpakdee, Y. Tanaka, R. Wititsuwannakul et N. Chareonthiphakorn, (1996).
Possible mechanisms controlling molecular weight of rubbers in Hevea brasiliensis.
Phytochemistry, vol. 42, no. 2, p. 353–355.

[Toki 02] S. Toki, I. Sics, S. F. Ran, LZ. Liu *et al.*, (2002).
New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by *in situ* synchrotron X-ray diffraction.
Macromolecules, vol. 35, no. 17, p. 6578–6584.

[Toki 03a] S. Toki et B. S. Hsiao, (2003).
Nature of strain-induced structures in natural and synthetic rubbers under stretching.
Macromolecules, vol. 36, no. 16, p. 5915–5917.

[Toki 03b] S. Toki, I. Sics, S. F. Ran, L. Z. Liu et B. S. Hsiao, (2003).
Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by *in situ* synchrotron X-ray diffraction.
Polymer, vol. 44, no. 19, p. 6003–6011.

[Toki 04] S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu *et al.*, (2004).
Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial deformation by *in-situ* synchrotron X-ray study.
Rubber Chemistry and Technology, vol. 77, no. 2, p. 317–335.

[Toki 14] S. Toki, (2014).
Chemistry, manufacture and applications of natural rubber, chapitre *The effect of strain-induced crystallization (SIC) on the physical properties of natural rubber (NR).*
Woodhead Publishing.

[Tosaka 04a] M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Murakami, S. Poompradub *et al.*, (2004).
Effect of network-chain length on strain-induced crystallization of NR and IR vulcanizates.
Rubber Chemistry and Technology, vol. 77, no. 4, p. 711–723.

[Tosaka 04b] M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya *et al.*, (2004).
Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation.
Macromolecules, vol. 37, no. 9, p. 3299–3309.

[Tosaka 06] M. Tosaka, D. Kawakami, K. Senoo, S. Kohjiya *et al.*, (2006).
Crystallization and stress relaxation in highly stretched samples of natural rubber and its synthetic analogue.
Macromolecules, vol. 39, no. 15, p. 5100–5105.

[Tosaka 07a] M. Tosaka, (2007).
Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber as

revealed by X-ray diffraction using synchrotron radiation.
Polymer Journal, vol. 39, p. 1207–1220.

[Tosaka 07b] M. Tosaka, K. Senoo, S. Kohjiya et Y. Ikeda, (2007).
Crystallization of stretched network chains in cross-linked natural rubber.
Journal of Applied Physics, vol. 101, no. 8.

[Tosaka 09] M. Tosaka, (2009).
A route for the thermodynamic description of strain-induced crystallization in sulfur-cured natural rubber.
Macromolecules, vol. 42, no. 16, p. 6166–6174.

[Tosaka 10] M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki et B. S. Hsiao, (2010).
Molecular orientation and stress relaxation during strain-induced crystallization of vulcanized natural rubber.
Polymer Journal, vol. 42, no. 6, p. 474–481.

[Tosaka 12] M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda et N. Ohta, (2012).
Detection of fast and slow crystallization processes in instantaneously-strained samples of cis-1,4-polyisoprene.
Polymer, vol. 53, no. 3, p. 864–872.

[Trabelsi 02] S. Trabelsi, (2002).
Etude statique et dynamique de la cristallisation des élastomères sous tension.
Thèse, Université Paris Sud - Paris XI.

[Trabelsi 03] S. Trabelsi, P.-A. Albouy et J. Rault, (2003).
Crystallization and melting processes in vulcanized stretched natural rubber.
Macromolecules, vol. 36, no. 20, p. 7624–7639.

[Treloar 54] L. R. G. Treloar, (1954).
The photoelastic properties of short-chain molecular networks.
Transactions of the Faraday Society, vol. 50, p. 881–896.

[Treloar 75] L. R. G. Treloar, (1975).
The physics of rubber elasticity.
Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford University Press.

[Treloar 79] L. R. G. Treloar et G. Riding, (1979).
A non-gaussian theory for rubber in biaxial strain. I. Mechanical properties.
Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 369, no. 1737, p. 261–280.

[Turnbull 49] D. Turnbull et J. C. Fisher, (1949).
Rate of nucleation in condensed systems.
Journal of Chemical Physics, vol. 17, no. 1, p. 71–73.

[Turnbull 78] D. Turnbull et F. Spaepen, (1978).
Crystal nucleation and the crystalmelt interfacial tension in linear hydrocarbons.
Journal of Polymer Science : Polymer Symposia, vol. 63, no. 1, p. 237–243.

[Valentín 08] J. L. Valentín, J. Carretero-González, I. Mora-Barrantes, W. Chassé et K. Saalwächter, (2008).
Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber.
Macromolecules, vol. 41, no. 13, p. 4717–4729.

[Valentín 10] J. L. Valentín, P. Posadas, A. Fernández-Torres, M. A. Malmierca *et al.*, (2010).
Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems.
Macromolecules, vol. 43, no. 9, p. 4210–4222.

[Verron 15] E. Verron, (2015).
Questioning numerical integration methods for microsphere (and microplane) constitutive equations.
Mechanics of Materials, vol. 89, p. 216–228.

[Verron 16] E. Verron et A. Gros.
A simple framework to incorporate molecular weight distribution into full-network rubber models.
Conférence ACE-X, (2016). Split, Croatie.

[Vieyres 13a] A. Vieyres, (2013).
Influence of filler/polymer interface on reinforcement, strain-induced crystallization and tear resistance in reinforced natural rubber.
Thèse, INSA de Lyon.

[Vieyres 13b] A. Vieyres, R. Pérez-Aparicio, P.-A. Albouy, O. Sanseau *et al.*, (2013).
Sulfur-cured natural rubber elastomer networks : correlating cross-link density, chain orientation, and mechanical response by combined techniques.
Macromolecules, vol. 46, no. 3, p. 889–899.

[Voigt 89] W. Voigt, (1889).
Uber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper.
Annalen der Physik, vol. 274, no. 12, p. 573–587.

[von Lockette 02] P. R. von Lockette, E. M. Arruda et Y. Wang, (2002). Mesoscale modeling of bimodal elastomer networks : constitutive and optical theories and results. *Macromolecules*, vol. 35, no. 18, p. 7100–7109.

[Wang 52] M. C. Wang et E. Guth, (1952). Statistical theory of networks of non-gaussian flexible chains. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 20, no. 7, p. 1144–1157.

[Wood 46] L. A. Wood et N. Bekkedahl, (1946). Crystallization of unvulcanized rubber at different temperatures. *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 19, no. 4, p. 1145–1162.

[Wu 93] P. D. Wu et E. van der Giessen, (1993). On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 41, no. 3, p. 427–456.

[Wulff 01] G. Wulff, (1901). Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachsthums und des Auflösung der Krystallflächen. *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, vol. 34, no. 5-6.

[Yamazaki 05] S. Yamazaki, K. Watanabe, K. Okada, K. Yamada *et al.*, (2005). Formation mechanism of shish in the oriented melt (I) – bundle nucleus becomes to shish. *Polymer*, vol. 46, no. 5, p. 1675–1684.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

Centrale Nantes

Thèse de Doctorat

Alice Gros

Modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel

Modelling strain-induced crystallization in natural rubber

Résumé

Bien que la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel ait fait l'objet de nombreuses investigations expérimentales au cours du siècle dernier, et notamment ces quinze dernières années, les résultats obtenus ne permettent toujours pas d'aboutir à une compréhension fine des mécanismes physiques en jeu, limitant la modélisation à des approches phénoménologiques.

La présente thèse vise à élaborer un modèle rendant qualitativement compte des phénomènes observés lors d'un essai de traction uniaxiale du caoutchouc naturel. Dans un premier temps, une chaîne représentative modélise le réseau amorphe dont l'inhomogénéité est exprimée au travers de la distribution des longueurs des chaînes polymères qu'on suppose déformées à force égale. Les conditions de cristallisation et de fusion sont ensuite définies par la thermodynamique de changement de phase classique à laquelle est ajouté le caractère enchevêtré du réseau ; les conditions obtenues éclaircissent notamment la relation entre la déformation et la température lors de la fusion des cristallites. Finalement, un modèle de chaîne semi-cristallisée associant l'inhomogénéité des chaînes amorphes et l'hétérogénéité due à la présence de la phase cristalline est proposé, puis inclus dans une loi de comportement de type *full-network* dont les équations sont adaptées en conséquence. Ce travail aboutit à un modèle thermo-mécanique complet permettant de décrire qualitativement la réponse du caoutchouc naturel, ainsi qu'à une description interprétative originale de la cristallisation sous tension.

Mots-clefs
Cristallisation sous tension ; caoutchouc naturel ; modèle physique ; modèle de réseau hétérogène ; loi de comportement ; thermodynamique de changement de phase.

Abstract

Despite the numerous experimental inverstigations performed over the past century and more intensively in the last fifteen years, strain-induced crystallization taking place in natural rubber still remains hardly understood in its precise mechanisms, leading models to remain phenomenological ones.

The present study aims to develop a physically-motivated model which qualitatively reproduces physical phenomena observed during an uniaxial tensile test. Firstly, the amorphous network is assumed to deform in an equal-force manner, resulting in a representative chain encompassing the inhomogeneity of matter through the chain-length distribution. Secondly, based on classical thermodynamics and on the entangled nature of the polymer network, both crystallization and fusion conditions are established. Moreover the derivation of the equilibrium point of a finite crystallite in a deformed network clarifies the tight relation between deformation and temperature during fusion. Finally, a semi-crystallized chain is defined, accounting for both the inhomogeneity of the amorphous phase and the heterogeneity due to the presence of a crystalline phase. This chain is included in a modified full-network model, initially dedicated to amorphous networks. This work leads to a complete thermo-mechanical constitutive equation which qualitatively reproduces the response of natural rubber in tension, but also to an original interpretative description of strain-induced crystallization.

Key Words
Strain-induced crystallization; natural rubber; physical model; constitutive equations; heterogeneous network model; thermodynamics of phase transitions.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

Centrale Nantes

Thèse de Doctorat

Alice GROS

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du grade de Docteur de l'École Centrale de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

École doctorale : Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture

Discipline : *Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces*
Unité de recherche : *Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique*

Soutenue le 8 novembre 2016

Modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel

JURY

Président :	**Pierre-Antoine ALBOUY**, directeur de recherche CNRS, LPS - Université Paris Sud
Rapporteurs :	**Noëlle BILLON**, professeur, CEMEF - Mines ParisTech **Laurent CHAZEAU**, professeur des universités, MATEIS - INSA de Lyon
Examinateurs :	**Julie DIANI**, directeur de recherche CNRS, LMS - École Polytechnique **Yann MARCO**, maître de conférences HDR, IRDL - ENSTA Bretagne **Paul SOTTA**, directeur de recherche CNRS, LPMA - CNRS/Solvay-Lyon
Directeur de thèse :	**Erwan VERRON**, professeur des universités, GeM - École Centrale de Nantes
Co-directeur de thèse :	**Bertrand HUNEAU**, maître de conférences HDR, GeM - École Centrale de Nantes

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

Centrale Nantes

Thèse de Doctorat

Alice Gros

Modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel

Modelling strain-induced crystallization in natural rubber

Résumé

Bien que la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel ait fait l'objet de nombreuses investigations expérimentales au cours du dernier siècle, et notamment dans les quinze dernières années, les résultats obtenus ne permettent toujours pas d'aboutir à une compréhension fine des mécanismes physiques en jeu, limitant la modélisation à des approches phénoménologiques.

La présente thèse vise à élaborer un modèle rendant qualitativement compte des phénomènes observés lors d'un essai de traction uniaxiale du caoutchouc naturel. Dans un premier temps, une chaîne représentative modélise le réseau amorphe dont l'inhomogénéité est exprimée au travers de la distribution des longueurs des chaînes polymères qu'on suppose déformées à force égale. Les conditions de cristallisation et de fusion sont ensuite définies par la thermodynamique de changement de phase classique à laquelle est ajouté le caractère enchevêtré du réseau ; les conditions obtenues éclaircissent notamment la relation entre la déformation et la température lors de la fusion des cristallites. Finalement, un modèle de chaîne semi-cristallisée associant l'inhomogénéité des chaînes amorphes et l'hétérogénéité due à la présence de la phase cristalline est proposé, puis inclus dans une loi de comportement de type *full-network* dont les équations sont adaptées en conséquence. Ce travail aboutit à un modèle thermo-mécanique complet permettant de décrire qualitativement la réponse du caoutchouc naturel, ainsi qu'à une description interprétative originale de la cristallisation sous tension.

Mots-clefs
Cristallisation sous tension ; caoutchouc naturel ; modèle physique ; modèle de réseau hétérogène ; loi de comportement ; thermodynamique de changement de phase.

Abstract

Despite the numerous experimental inverstigations performed over the past century and more intensively in the last fifteen years, strain-induced crystallization taking place in natural rubber still remains hardly understood in its precise mechanisms, leading models to remain phenomenological ones.

The present study aims to develop a physically-motivated model which qualitatively reproduces physical phenomena observed during an uniaxial tensile test. Firstly, the amorphous network is assumed to deform in an equal-force manner, resulting in a representative chain encompassing the inhomogeneity of matter through the chain-length distribution. Secondly, based on classical thermodynamics and on the entangled nature of the polymer network, both crystallization and fusion conditions are established. Moreover the derivation of the equilibrium point of a finite crystallite in a deformed network clarifies the tight relation between deformation and temperature during fusion. Finally, a semi-crystallized chain is defined, accounting for both the inhomogeneity of the amorphous phase and the heterogeneity due to the presence of a crystalline phase. This chain is included in a modified full-network model, initially dedicated to amorphous networks. This work leads to a complete thermo-mechanical constitutive equation which qualitatively reproduces the response of natural rubber in tension, but also to an original interpretative description of strain-induced crystallization.

Key Words
Strain-induced crystallization; natural rubber; physical model; constitutive equations; heterogeneous network model; thermodynamics of phase transitions.