



**HAL**  
open science

# Micromécanismes et comportement macroscopique d'un élastomère fortement chargé

Aurélie Azoug

► **To cite this version:**

Aurélie Azoug. Micromécanismes et comportement macroscopique d'un élastomère fortement chargé. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Polytechnique X, 2010. Français. NNT : . tel-00552234

**HAL Id: tel-00552234**

**<https://pastel.hal.science/tel-00552234>**

Submitted on 5 Jan 2011

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

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



Thèse présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**  
Spécialité : Mécanique

Par

Aurélie Azoug

# Micromécanismes et comportement macroscopique d'un élastomère fortement chargé

soutenue le 26 Octobre 2010 devant le jury composé de :

Carole Nadot-Martin	LMPM, ENSMA, Poitiers	Rapporteur
Jean-Louis Halary	PPMD, ESPCI, Paris	Rapporteur
Clotilde Berdin-Méric	ICMMO, Université Paris-Sud 11, Orsay	Président
Bassel Haidar	IS2M, Mulhouse	Examineur
Rachel-Marie Pradeilles-Duval	LMS, Ecole Polytechnique, Palaiseau	Directeur de thèse
Andrei Constantinescu	LMS, Ecole Polytechnique, Palaiseau	Directeur de thèse
Robert Nevière	CRB, SME, Vert-le-Petit	Invité
Corinne Lopez	DGA/DSA/UM MID/CEP MID/PE	Invitée



*“A theory is something nobody believes,  
except the person who made it.  
An experiment is something everybody believes,  
except the person who made it.”*  
Albert Einstein

**A ma famille et mon mari**



# Remerciements

Ce travail, financé par la Délégation Générale pour l'Armement, s'est déroulé entre le Laboratoire de Mécanique des Solides de l'Ecole Polytechnique et le Centre de Recherches du Bouchet (CRB) de SNPE Matériaux Energétiques. Il a été réalisé sous la direction de Rachel-Marie Pradeilles-Duval et Andrei Constantinescu.

Je tiens à les remercier pour leurs précieux conseils et toutes les discussions hebdomadaires puis quotidiennes qui ont rythmé mon travail. Ils ont su être présents tout en me laissant autonome. Ils ont surtout contribué à mon épanouissement professionnel et personnel en me communiquant leurs expériences respectives et ils représentent, chacun à sa façon, le chercheur que j'espère devenir, scientifiquement et humainement. Un merci particulier à Andrei pour sa présence indéfectible pendant la rédaction, pour m'avoir ouvert sa maison quand les heures de la journée ne suffisaient plus et enfin pour son calme et sa bonne humeur.

Je ne peux remercier mon équipe d'encadrement sans accorder une mention spéciale à Robert Nevière qui m'a soutenue et conseillée, dont la bonne humeur est maintenant légendaire au CRB et qui s'est passionné pour ce travail. Les nombreuses études expérimentales de cette thèse reflètent parfaitement l'enthousiasme pour la mise au point de nouveaux essais qu'il a su me communiquer. Encore merci, ces trois années furent de vraies montagnes russes avec des moments d'épuisement devant les machines mais aussi de joies scientifiques telles que seule en procure une expérience qui (enfin!) permet d'obtenir une mesure propre.

Je souhaite remercier vivement les autres membres de mon jury. Merci à Clotilde Berdin-Méric qui a accepté d'être présidente de ce jury. Merci également à Carole Nadot-Martin et Jean-Louis Halary qui ont lu avec attention ce travail et avec lesquels les discussions ont été pertinentes et détendues. Ce fut une joie de faire votre connaissance dans ce cadre. Je remercie enfin Bassel Haidar pour toutes les discussions que nous avons eu sur mes résultats mais aussi pour son enthousiasme et sa clarté de vue sur ces problèmes complexes. J'espère que nous continuerons à travailler ensemble dans d'aussi bonnes conditions.

Je remercie Corinne Lopez, dernier membre de mon jury, et par ce biais la DGA pour avoir financé cette thèse. Je remercie également Mesdames Marie-sylvie Amiet et Herbeaux pour le suivi régulier des travaux.

Je remercie également le CRB, Hervé Graindorge, tous les chefs de programmes et projets (3 ans plus tard, je ne sais toujours pas faire la différence...), Jean-Claude Chastenet et Pierre Yvart pour avoir financé mes essais et m'avoir accueillie dans leurs locaux. Les résultats présentés ici n'auraient pu être obtenus sans l'aide des équipes de la méca, de l'analyse et de la formulation du CRB, donc un grand merci à Nicolas B., Monique, Patrick, Martine, Claude,

Claire, Nicolas Q., Maryse, Véronique, Hélène, Hugues et Sylvain. Ce plan d'expérience est aussi leur œuvre!

Un grand merci à Marie Coquillat, Nancy Desgardin et Guy Jacob qui m'ont aidé chacun dans leur domaine de compétence en répondant avec patience à mes questions. Expliquer la chimie à une mécanicienne relève du tour de force...

Enfin, merci à Nicolas et Jean-Philippe pour les pauses clopes ou café animées qui ont agrémenté ma vie au CRB.

Egalement merci à Bernard Halphen et Patrick Le Tallec pour m'avoir accueillie au LMS, à Claude Stolz pour ses cours de méca impromptus pendant mon stage master, à tous les chercheurs pour leur ouverture et l'ambiance de travail agréable du laboratoire, à Christian pour son sang froid devant mes récriminations informatiques et à tous les thésards ou assimilés que je retrouvais avec plaisir toutes les semaines puis tous les jours (si ma tête vous a fait peur pendant la rédaction, je m'en excuse) : Cécile (copine de bureau/photographe de mariage, on aura tout vu!), Eric et Cédric (de nos questionnements du début à la rédaction), Aurélie (partageuse de bureau), Nicolas (toujours une blague en réserve), Shadan (deuxième copine de bureau, qui malheureusement n'a vu que la rédaction), Franck, Stéphanie, Eva, Gauthier (vive l'UTC), et tous ceux que j'oublie... Un merci particulier aux petites fées du secrétariat, Alexandra, Christiane et Flora pour leur gentillesse et leurs encouragements.

Comme il y a toujours plus malheureux que soi, je remercie chaleureusement Martin Treiber et Anders Thorin pour le travail qu'ils ont réalisé durant leur stage master et pour m'avoir supportée pendant les quelques mois où nous avons travaillé sur le même sujet. J'espère que la suite vous apportera réussite et bonheur.

Enfin je remercie la personne anonyme qui a eu la merveilleuse idée de mettre un canapé dans la salle café. Mon dos vous bénit pour toutes les nuits où je n'ai pas eu le courage de rentrer dans ma campagne!

Je clôturerai cette page de remerciements en ayant évidemment une pensée pour les gens qui me sont les plus proches : mon père, mon frère et mes soeurs bien sûr puisque j'ai la chance d'avoir autour de moi des gens qui croient en moi (souvent plus que moi!) mais aussi ma mère, décédée aujourd'hui, qui m'a donné très jeune le goût des sciences et la curiosité de comprendre. Merci aussi à Anne-Sophie et Hachmi qui m'ont encouragée à poursuivre dans cette voie et très judicieusement conseillée au moment de commencer cette thèse.

Enfin, un énorme merci à BBdA. Dans les remerciements de ta thèse, tu espérais être aussi précieux que je l'ai été pour t'aider. Le contrat est mille fois rempli, notre exil à Ballancourt le prouve. Ta compréhension, ton soutien et ta patience ont été extraordinaires et je suis très heureuse d'avoir choisie cette dernière année de thèse (pourtant déjà bien remplie!) pour t'épouser.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Le propergol</b>	<b>5</b>
1 Un élastomère fortement chargé . . . . .	6
2 Comportement mécanique . . . . .	14
3 Conclusion . . . . .	18
<b>II Démarche adoptée et mise en place d'un plan d'expérience</b>	<b>19</b>
1 Choix des facteurs . . . . .	21
2 Construction du plan . . . . .	22
3 Traitement systématique de la réponse . . . . .	23
4 Conclusion . . . . .	26
<b>III Microstructures à différentes échelles</b>	<b>27</b>
1 Caractérisation physico-chimique . . . . .	28
2 Simulation de la microstructure . . . . .	37
3 Conclusion . . . . .	51
<b>IV Relaxation en résonance magnétique nucléaire</b>	<b>53</b>
1 Etat de l'art et analyse des élastomères . . . . .	54
2 Méthode expérimentale . . . . .	64
3 Mesures des temps de relaxation . . . . .	71
4 Evolution des temps de relaxation avec la déformation . . . . .	79
5 Conclusion . . . . .	86

<b>V</b>	<b>Nonlinéarité du comportement macroscopique quasi-statique avec pré-déformation uniaxiale</b>	<b>87</b>
1	Comportement des élastomères chargés mesuré par DMA . . . . .	88
2	Influence de la composition . . . . .	97
3	Influence de la température . . . . .	114
4	Conclusion . . . . .	123
<b>VI</b>	<b>Comportement macroscopique quasi-statique et prédéformations multiaxiales</b>	<b>125</b>
1	Influence de la contraction de la microstructure . . . . .	126
2	Mesures de DMA avec prédéformations biaxiales . . . . .	136
3	Conclusion . . . . .	148
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Modèles obtenus par le plan d'expérience</b>	<b>165</b>
1	Caractérisation physico-chimique de la microstructure . . . . .	166
2	Etude de la relaxation en résonance magnétique nucléaire . . . . .	168
3	Analyse mécanique dynamique . . . . .	170
<b>B</b>	<b>Eléments de résonance magnétique nucléaire</b>	<b>175</b>
1	La précession nucléaire . . . . .	175
2	Equations de Bloch . . . . .	176

# Introduction

Les travaux de cette thèse se sont déroulés dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Mécanique des Solides (CNRS, Ecole Polytechnique) et SNPE Matériaux Energétiques (Centre de Recherches du Bouchet, Vert-le-Petit). L'objectif est d'étudier le comportement mécanique d'un élastomère fortement chargé et énergétique utilisé dans les moteurs de fusées ou de missiles : le propergol.

Les travaux de recherches dans ce domaine d'activité ont pour but de développer des compositions de propergol qui maximisent la libération d'énergie durant le fonctionnement. Il est important de souligner que la fonction principale du matériau est énergétique et non mécanique. La plupart des élastomères chargés industriels contiennent des particules destinées à améliorer les propriétés mécaniques telles que le module d'Young, la résistance à la rupture ou la résistance au choc. Dans un propergol, les charges sont présentes afin d'assurer la performance énergétique. Dans ce but, le taux de charges introduit est très supérieur à celui d'un élastomère chargé classique, comme par exemple un élastomère chargé au noir de carbone utilisé pour la fabrication de pneumatiques. Le propergol appartient donc à la classe des élastomères *fortement* chargés.

En conséquence, les choix de la formulation n'ont pas pour objet d'obtenir un bon niveau de propriétés mécaniques. Cet objectif n'est atteint que dans une phase ultérieure d'optimisation, une fois que les caractéristiques principales sont fixées (taux de charges, choix des polymères...). Cependant, cette fonction mécanique doit être assurée afin de pouvoir effectuer la mise en forme du matériau et garantir son intégrité en fonctionnement.

Les propulseurs fabriqués étant de masses très importantes (plusieurs dizaines de tonnes), les essais taille réelle sont très coûteux. C'est pourquoi le processus de conception de ces structures s'appuie fortement sur les outils de simulation numérique. La capacité de simuler correctement le comportement mécanique du propergol est donc primordiale. La modélisation du comportement utilisée (Ozüpek, 1997) rend compte d'un certain nombre de phénomènes, notamment la viscoélasticité non linéaire, l'endommagement et la rupture ou encore le comportement aux grandes déformations. Cependant, cette modélisation est principalement phénoménologique et de nombreux aspects du comportement restent inexpliqués d'un point de vue physique, voire non modélisés. Une meilleure compréhension du comportement permettrait sa modélisation de façon plus précise.

Une approche multi-échelle utilisant la théorie de l'homogénéisation a été envisagée dans des travaux précédents (Funfschilling, 2007, Matous et al., 2007, Nadot-Martin et al., 2008).

Ces travaux ont montré la difficulté d'adaptation de cette théorie au propergol viscoélastique, non linéaire et fortement hétérogène. Les liens entre la déformation de la microstructure et les propriétés mécaniques restent incertains.

L'objectif est de *comprendre l'origine physique des non linéarités du comportement mécanique* et donc les liens entre les mécanismes physiques de déformation et les propriétés mécaniques mesurées. Les propriétés du matériau sont explorées à plusieurs échelles en utilisant différentes techniques expérimentales et numériques. Notamment, l'influence de certains constituants sur les propriétés du propergol aux échelles étudiées est mise en évidence grâce à un plan d'expériences à quatre facteurs : le taux de charges, le rapport NCO/OH, le taux de plastifiant et les agents d'adhésion.

Cette approche sur différentes échelles mêlant études expérimentales et numériques présente un aspect novateur pour l'étude des propergols et apporte de nombreux éléments de compréhension quant au rôle des éléments de la microstructure dans les mécanismes de déformation.

Dans le chapitre I, une présentation des principales caractéristiques du propergol est proposée, à l'aide des informations disponibles dans la littérature. Cette première description générale du propergol sera complétée par des apports bibliographiques spécifiques à chaque échelle étudiée dans les chapitres correspondants.

Dans le chapitre II, la démarche du travail est décrite. Le travail réalisé débute à l'étape de la formulation et se propose d'arriver au comportement mécanique macroscopique en analysant des phénomènes à l'échelle microscopique. Une vue globale de l'influence de la structure sur le comportement mécanique est visée et dans ce but, un plan d'expérience est réalisé. La construction du plan d'expérience ainsi que la composition des matériaux étudiés sont définies.

Le chapitre III présente des études de la microstructure à différentes échelles. Des moyens expérimentaux et numériques sont utilisés de façon à caractériser la microstructure d'un point de vue physico-chimique et mécanique. Les mesures physico-chimiques classiques de caractérisation des polymères ont pour objectif de comprendre les liens entre les ingrédients qui sont introduits dans la formulation et la microstructure du matériau qui en résulte. La possibilité de lier les mesures macroscopiques aux propriétés microscopiques par une méthode de localisation est ensuite examinée.

La relaxation en résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'accéder directement aux propriétés d'un matériau à l'échelle atomique. Dans le chapitre IV, l'application de la mesure de RMN aux propergols en fonction des caractéristiques spécifiques de ces matériaux est explorée. On s'intéresse plus précisément aux hétérogénéités chimiques du réseau et de la fraction soluble. De plus, un poids important a été donné à l'étude de l'effet de la déformation sur les temps de relaxation.

A l'échelle macroscopique, plusieurs séries d'essais d'analyse mécanique dynamique (DMA) sont réalisées et décrites dans le chapitre V. Un intérêt particulier est porté à l'influence de la prédéformation sur le comportement mesuré. L'objectif est, d'une part, de caractériser l'ensemble des compositions du plan d'expérience dans le domaine linéaire et, d'autre part, de mesurer l'influence d'une prédéformation uniaxiale sur le comportement non linéaire. Les micromécanismes de déformation à l'origine de la non linéarité en fonction de la prédéformation sont discutés et le lien avec les mesures de relaxation en RMN est mis en évidence. L'influence de la prédéformation sur le comportement en fonction de la température

est étudiée et complète la description du comportement obtenue.

Dans le chapitre VI, l'étude du comportement mécanique macroscopique est approfondie dans un cadre multiaxial. Des protocoles expérimentaux particuliers ont été mis en place de façon à mesurer le comportement en fonction d'une prédéformation multiaxiale. La première partie présente l'influence de la contraction de la microstructure sur la non linéarité du comportement. La deuxième partie propose un protocole expérimental et une méthode d'exploitation des mesures de DMA avec prédéformation biaxiale.



# Chapitre I

## Le propergol

Ce mémoire de thèse étudie le comportement mécanique d'un élastomère fortement chargé et énergétique, le propergol. Dans ce premier chapitre, une présentation des principales caractéristiques du propergol est proposée, à l'aide des informations disponibles dans la littérature.

L'objectif de l'ensemble de l'étude est de préciser les liens entre les mécanismes de déformation de la microstructure et le comportement mécanique macroscopique. La lecture suggérée dans ce chapitre d'introduction au propergol met donc en avant les relations entre d'une part la composition, la fabrication et la microstructure du matériau (section 1) et d'autre part cette microstructure et le comportement mécanique macroscopique (section 2).

## 1 UN ÉLASTOMÈRE FORTEMENT CHARGÉ

### 1.1 Définition des matériaux énergétiques

Cette expression remplace depuis une trentaine d'années la dénomination traditionnelle "poudres, explosifs et propergols solides à usages militaires". Ce changement de vocabulaire concrétise l'importance prise par l'approche "matériau" dans la conception et l'utilisation de ces matériaux (Amiable, 1998).

Les matériaux énergétiques sont des matériaux, le plus souvent solides, basés sur des molécules ou des formulations dont l'enthalpie de formation est aussi élevée que possible. Ces matériaux sont capables de restituer à la demande, de façon maîtrisée et en l'absence d'oxygène, l'énergie chimique emmagasinée dans les édifices moléculaires qui entrent dans leur composition (Tauzia, 2003). La restitution de l'énergie s'effectue de façon auto-entretenu par des mécanismes de pyrolyse ou d'oxydo-réduction. Les produits de décomposition sont des molécules simples, légères dont l'enthalpie de formation est négative, ce qui permet de récupérer la plus grande partie de l'énergie stockée dans le matériau énergétique.

L'utilisation des matériaux énergétiques ne présente un intérêt particulier que lorsqu'il est difficile d'emprunter à l'atmosphère extérieure l'oxygène nécessaire à la combustion ou qu'il est nécessaire de fournir de fortes puissances de façon instantanée.

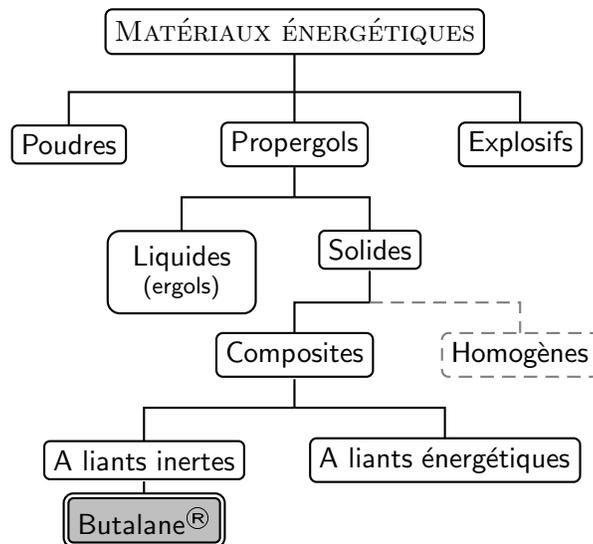


Figure I.1 : Classification des matériaux énergétiques et plus précisément des propergols

Trois grandes familles de matériaux énergétiques peuvent être distinguées : les poudres, les explosifs et les propergols, voir figure I.1. La poudre est un matériau le plus souvent sous forme de grains qui, en grand nombre, forment une charge destinée à la propulsion d'un projectile dans une arme à tube. Un explosif est un matériau qui prend un régime de détonation lorsqu'il est excité par un choc ou un courant électrique. Dans un régime de détonation, la vitesse de

propagation est de l'ordre de plusieurs milliers de mètres par seconde.

Le propergol est un corps ou un ensemble de corps dont la réaction chimique, sans intervention de l'oxygène de l'air, libère une grande quantité d'énergie, un fort volume de gaz chauds et permet par exemple d'entretenir le mouvement d'un engin autopropulsé (Tauzia, 2003).

## 1.2 Les propergols solides composites

Il existe deux grandes familles de propergols, les propergols liquides généralement nommés ergols et les propergols solides, voir figure I.1. Les propergols homogènes sont ceux dont les éléments oxydants et réducteurs se situent sur les mêmes molécules dans la microstructure. La majeure partie des propergols solides fabriqués actuellement sont des propergols composites, caractérisés par la séparation physique de l'oxydant sous forme de charges solides et de liant réducteur dans la microstructure. Ces propergols composites sont actuellement favorisés car ils sont performants et présentent une grande facilité de mise en oeuvre. Ce sont les seuls matériaux à offrir la possibilité de fabriquer des objets de taille importante, tels que les boosters de la fusée Ariane (237 tonnes de propergol sous forme d'un cylindre de 3 mètres de diamètre et de 17 mètres de hauteur).

Les propergols étudiés dans ce travail sont des propergols à liant inerte, c'est-à-dire des matériaux où le liant ne constitue pas un stockage d'énergie chimique, par opposition aux propergols à liant énergétique. Parmi les propergols à liant inerte, les butalanes<sup>®</sup> ont un liant à base de polybutadiène hydroxytélechélique (PBHT) et contiennent des charges de perchlorate d'ammonium et d'aluminium.

## 1.3 Composition de la butalane<sup>®</sup> de référence

Ce matériau est constitué d'une matrice polymérique réductrice, chargée d'un oxydant (perchlorate d'ammonium) et d'un métal (aluminium) jouant le rôle de réducteur d'appoint. L'observation au microscope électronique à balayage de la figure I.2a permet d'observer en gris clair les charges d'aluminium et en gris foncé les charges de perchlorate d'ammonium, différenciées grâce à un détecteur d'électrons rétrodiffusés en fonction de leur numéro atomique. La figure I.2b représente une zone identique mais observée grâce à un détecteur d'électrons secondaires qui met en évidence la topologie.

La fraction massique totale de particules est de 88%wt, ce matériau appartient donc à la classe des élastomères fortement chargés. La fraction massique d'oxydant, les cristaux de perchlorate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , se situe entre 60 et 70%wt. Ce constituant est dense, stable thermiquement et sa décomposition ne fournit que des gaz, dont une forte proportion d'oxygène. De plus, il existe à des granulométries variées, de 5 à 500  $\mu\text{m}$ . Des agents d'adhésion liant-charges (AALC) assurent la liaison entre les charges de perchlorate d'ammonium et le liant.

Un bon réducteur doit permettre un dégagement important d'énergie lors de sa combustion. L'aluminium est fréquemment utilisé comme réducteur des propergols composites car il se présente sous forme de particules quasi sphériques de faible diamètre, de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ ,

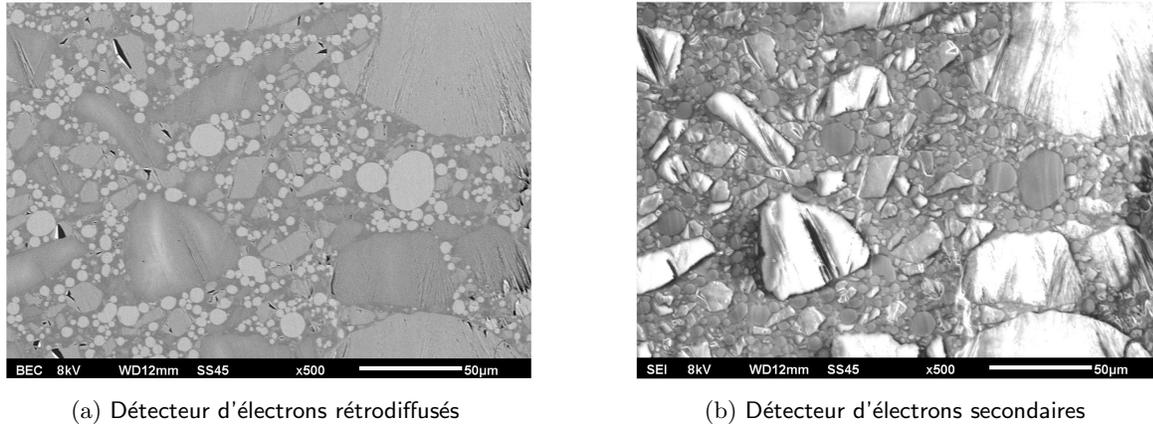


Figure I.2 : Observations au microscope électronique à balayage du propergol (Laboratoire BCMA, 2010)

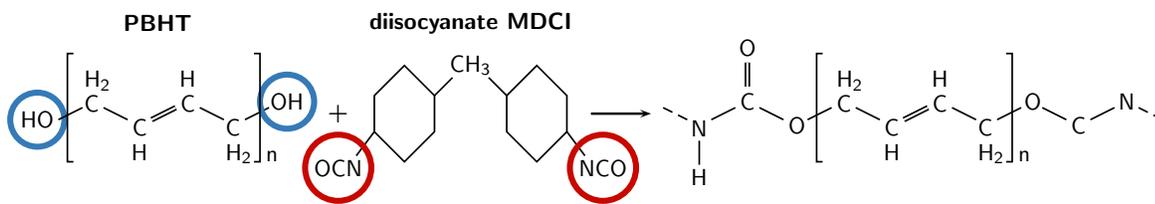


Figure I.3 : Formation des liaisons uréthanes entre le PBHT et le diisocyanate (Guyader Coquillat, 2007), signification du rapport NCO/OH

bien adaptées à la réalisation de matériaux à taux de charges élevés.

Le perchlorate d'ammonium et l'aluminium sont introduits sous forme de particules de différentes granulométries afin d'optimiser le taux de charges et la vitesse de combustion. La section 1.4 décrit les spécificités de cette mise en œuvre optimisée.

La matrice, dont la fraction massique est faible, sert de liant et permet la mise en forme du matériau. Elle est principalement constituée de polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT R45HT). La masse molaire du PBHT est de 2900 g/mol. La fonctionnalité en OH des molécules se situe en moyenne autour de 2.3 (Guyader Coquillat, 2007), 2.4-2.6 (Bessaha, 1995). Bien que qualifié de téléchélique, ce PBHT contient des molécules mono-, di-, tri-, polyfonctionnelles, voire non fonctionnelles (Bessaha, 1995).

Le PBHT réagit avec l'agent de liaison dicyclohexylméthylène diisocyanate (MDCI) ce qui conduit à la formation de liaisons uréthanes, comme indiqué figure I.3. Etant donné la fonctionnalité supérieure à 2 du PBHT, un réseau polyuréthane tridimensionnel est obtenu.

Le rapport NCO/OH est le rapport entre la quantité NCO de fonctions réactives du MDCI et la quantité de fonctions OH du PBHT disponibles pour la réaction (figure I.3). La quantité de MDCI introduite est volontairement inférieure à celle nécessaire à l'obtention d'un rapport NCO/OH égal à 1. Le rapport NCO/OH d'une composition industrielle est proche de 0.8.

Plusieurs additifs sont par ailleurs ajoutés : des catalyseurs de combustion, des anti-

oxydants pour protéger le polymère du vieillissement et des molécules de plastifiant. Le plastifiant utilisé est le dioctyl azelate (DOZ) dont la formule est précisée sur la figure I.4. Il représente 22.5%wt du liant et sa masse molaire est de l'ordre de 412 g/mol.

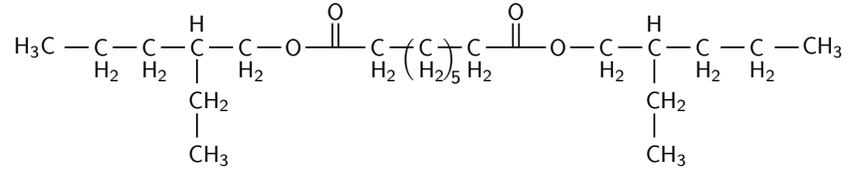


Figure I.4 : Formule de la molécule de plastifiant DOZ

#### 1.4 Fabrication d'un chargement

Un bloc de matériau énergétique est appelé chargement, terme hérité de la tradition poudrière dans laquelle les munitions sont chargées. Un chargement de propergol composite à liant inerte est élaboré en six étapes successives (Davenas, 1989) :

1. préparation du prémélange : mélange du prépolymère et des additifs sous forme liquide,
2. malaxage : incorporation des charges oxydantes et réductrices solides dans le prémélange liquide puis ajout des agents de liaison,
3. coulée : remplissage de la structure sous vide ou par injection sous pression, la pâte obtenue après malaxage doit être suffisamment fluide,
4. réticulation : le moule est placé dans une étuve à température élevée ( $\simeq 60^\circ \text{C}$ ) afin d'accélérer les réactions de polymérisation et réticulation,
5. refroidissement : il entraîne un retrait thermique et des contraintes résiduelles dans la structure,
6. démoulage et contrôle non destructif de la structure remplie de propergol, ajout de l'allumeur et de la tuyère. Un propulseur est finalement obtenu.

Le malaxage est la phase la plus critique, tant du point de vue de la sécurité que de la garantie des propriétés finales du matériau. L'objectif de cette étape est d'introduire le plus de charges possible dans une quantité limitée de liant. Différentes granulométries de charges sont introduites dans un ordre précis afin d'atteindre le taux de charges maximum. Du point de vue de la sécurité, la pâte de propergol n'est pas homogène lors des premières phases du malaxage et les charges énergétiques sont sensibles aux agressions mécaniques.

Le refroidissement après réticulation est une phase importante du point de vue de la physique et du comportement mécanique du matériau final. Ce refroidissement entraîne une contraction importante du polymère. De plus, comme le propergol est collé à la structure, ce retrait se traduit par des contraintes résiduelles à l'échelle macroscopique dans le matériau.

Cependant, toutes les opérations sont délicates et conditionnent la qualité du chargement (homogénéités microscopique et macroscopique, influence sur le fonctionnement).

## 1.5 Microstructure obtenue

La microstructure dépend des éléments introduits dans la formulation et du procédé de fabrication.

### Influence du procédé de fabrication

L'efficacité du malaxage est essentielle afin d'obtenir une répartition homogène des constituants et particulièrement des charges dans la microstructure. Si le refroidissement après polymérisation entraîne l'apparition de contraintes résiduelles dans la structure, il a aussi des conséquences importantes sur la microstructure.

En effet, les chaînes de polymère à l'équilibre se trouvent sous forme de pelote et occupent un volume qui dépend de la température. La réaction de réticulation se déroule à une température de 60 ° C environ. Lorsque la température diminue, les chaînes ont tendance à rechercher une conformation différente et à former une pelote plus serrée. Cependant les ponts chimiques de réticulation fixent certains points de la chaîne. De plus, le matériau est collé à la structure et une diminution de son volume implique une déformation. A température ambiante, les chaînes subissent donc des tensions, ce qui constitue l'origine physique des contraintes résiduelles observées.

### Influence du taux de charges

Le taux de charges a pour principale influence d'entraîner une amplification des déformations dans le liant (Mullins, 1969, Mullins et Tobin, 1965). Le fort taux de charges introduit implique une répartition spatiale aléatoire dans la microstructure. Cette répartition entraîne des champs de contraintes très hétérogènes dans la microstructure et est à l'origine de non linéarités du comportement mécanique. Ainsi, selon la position des charges, il peut y avoir des zones de polymère fortement contraint ou occlus. Le polymère occlus est constitué des chaînes de polymère qui ne participent pas à la déformation en raison d'un arrangement spatiale des charges (Heinrich et Klüppel, 2002, Medalia, 1972).

### Influence des agents d'adhésion

Un agent d'adhésion est par définition une molécule qui présente de fortes affinités avec la surface de la charge et avec le polymère de la matrice. Les agents d'adhésion du propergol ne réagissent qu'avec le perchlorate d'ammonium. Les contraintes étant plus élevées sur les charges de taille importante (Zhong et Knauss, 2000), l'adhésion entre le liant et les particules d'aluminium, de petite taille, n'est pas un objectif recherché dans ces matériaux. Deux types d'agents d'adhésion sont utilisés dans les compositions industrielles. Pour des raisons de confidentialité, ils sont intitulés dans la suite agent M et agent D. Les connaissances établies sur leur fonctionnement et les réactions chimiques à l'origine de l'adhésion liant-charge sont relativement limitées. Certains éléments sont néanmoins précisés ici.

L'agent M s'homopolymérise au contact des charges de perchlorate d'ammonium et encapsule donc la charge par une fine couche de liant fortement réticulé. Cette coque plus rigide soulage l'interface liant-charge en reportant la sollicitation sur l'interface liant-coque, plus difficile à endommager du fait des liaisons établies (Kolodziej, 2004).

L'agent D présente une forte réactivité vis à vis des isocyanates (agents de liaison) (Hermelin, 1995). La réaction entre agent D et isocyanates diminue la densité de réticulation du liant et donc affaiblit le réseau. Ce phénomène est compensé par la réaction du agent D avec le perchlorate d'ammonium. Du point de vue de la microstructure, il est à noter que cela a pour résultat de diminuer la densité de réticulation du polymère éloigné des charges pour reporter les liaisons chimiques sur l'environnement immédiat des particules de perchlorate d'ammonium. Le détail de son mode d'action est mal connu. Cependant, cette molécule réagit avec le perchlorate d'ammonium et avec le réseau, ce qui lui confère un rôle d'agent d'adhésion. Elle est de plus réputée pour améliorer les allongements, ce qui est une conséquence logique de son action sur la densité de réticulation du liant, voir paragraphes suivants.

### La mobilité moléculaire dans le liant

La mobilité moléculaire est ici définie comme *la capacité d'une chaîne de polymère à diffuser dans le milieu visqueux constitué des chaînes de polymère environnantes*. Lorsque la macromolécule se déplace en réponse à une contrainte mécanique appliquée, les frottements visqueux avec les molécules voisines retardent son mouvement et de l'énergie est dissipée en chaleur. La mobilité moléculaire est différente de la mobilité des segments. Si une macromolécule est liée au réseau par des ponts de réticulation chimiques, elle est considérée comme peu mobile car elle ne peut se déplacer dans son ensemble. Cependant, les segments appartenant à cette chaîne et éloignés des ponts de réticulation peuvent maintenir une mobilité proche de celle d'un segment appartenant à une molécule libre, comme le schématise la figure I.5. Ces deux mobilités ne se situent donc pas à la même échelle.

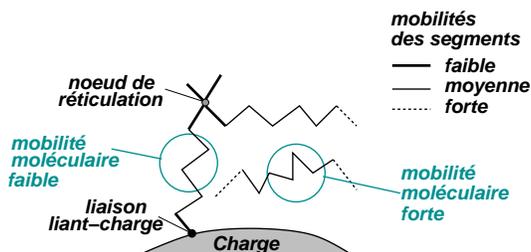


Figure I.5 : Similarité de la contrainte appliquée sur certains segments de molécules liées ou libres

Dans le liant polymère, des gradients de réticulation s'établissent entre les charges en raison de l'action des agents d'adhésion, voir le paragraphe précédent. Il existe une zone sur-réticulée autour des charges. Comme le schématise la figure I.6, l'ensemble des chaînes réticulées du liant est désigné "polymère lié". Puisque le rapport NCO/OH est égal à 0,8, soit inférieur à la stœchiométrie, la quantité de fonctions réactives introduites ne permet pas une réticulation totale de la matrice. Lorsque le propergol est plongé dans un solvant, le réseau gonfle mais le matériau reste solide. Il ne se dilue pas. Par conséquent, les chaînes de polymère lié forment un réseau tridimensionnel reliant toutes les charges.

Fukahori (Fukahori, 2007) propose une modélisation de la microstructure d'un élastomère chargé qui fait l'hypothèse d'un superréseau constitué des charges, d'une couche de polymère vitreux à la surface de ces charges et d'un réseau de polymère dont la mobilité est restreinte et

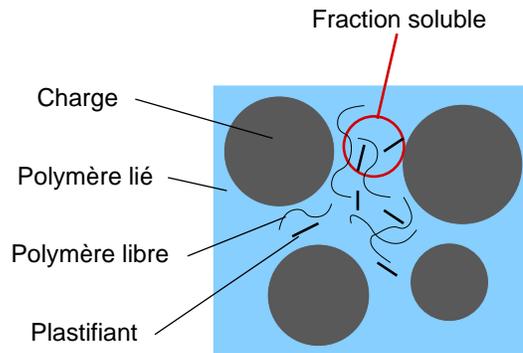


Figure I.6 : Schéma représentatif des différentes phases de la microstructure

qui relie les charges entre elles. Le reste du matériau est constitué de la matrice polymère plus mobile. Lors de la déformation, le réseau de polymère subit une déformation locale intense. Supposément, les chaînes du réseau s'orientent et dans cette configuration, la mobilité des segments est réduite. Ce gradient de mobilité à l'échelle des segments est proche de ce que l'on suppose du liant du propergol. Les informations disponibles ne sont cependant pas suffisantes pour confirmer un mécanisme similaire.

### Influence de la fraction soluble

Dans la formulation, une grande quantité de molécules de plastifiant est introduite dans les matériaux considérés. Ces molécules, de faible masse molaire comparée à celle des macromolécules de PBHT, se placent entre les chaînes de polymère. Elles agissent comme un lubrifiant et diminuent ainsi les frottements visqueux entre les chaînes. En diminuant la viscosité de la pâte de propergol, l'ajout de plastifiant facilite le malaxage et l'introduction des charges. De plus, une fois le processus de fabrication terminé, le plastifiant joue toujours ce rôle de lubrifiant lors des sollicitations mécaniques.

Le polymère ne participant pas au réseau est qualifié de "libre" par opposition au polymère lié, voir figure I.6. Le plastifiant et le polymère libre forment la fraction soluble du propergol. Elle est ainsi dénommée car elle peut être extraite en plongeant le matériau dans un solvant adapté. La quantité de fraction soluble dépend donc de la quantité de plastifiant introduite et du rapport NCO/OH. De plus, l'agent D augmente la quantité de fraction soluble dans le matériau en réagissant avec les isocyanates, comme déjà énoncé précédemment. Par mesures de gonflement à l'équilibre, voir chapitre III section 1, il a été déterminé que le polymère libre constitue environ 35%wt du liant. Cette valeur importante implique que le réseau de polymère lié présente de nombreux défauts, ce qui confirme la présence d'une grande variété de mobilités à l'échelle des segments proposée dans le paragraphe précédent.

La fraction soluble a une influence considérable sur le comportement mécanique du matériau. En effet, ces molécules étant libres, elles présentent une mobilité moléculaire importante, ce qui permet à la microstructure d'accommoder la déformation rapidement.

## 1.6 Fonctionnement et sollicitations

Le propergol butalane<sup>®</sup> est utilisé principalement dans la propulsion solide. En effet un véhicule spatial ne peut en aucun cas utiliser le milieu extérieur pour se déplacer car il évolue dans le vide en dehors de l'atmosphère terrestre. Contrairement à une combustion plus classique, le propergol produit une grande quantité de gaz chauds sans apport extérieur d'oxygène. Ces gaz sont sous pression dans la structure du moteur et s'échappent par la tuyère dont le diamètre contrôle le débit de gaz. L'éjection des gaz crée une force de propulsion. D'après la troisième loi de Newton, *“Tout corps A exerçant une force sur un corps B subit une force d'intensité égale, de même direction mais de sens opposé, exercée par le corps B”*. La force subie est appelée poussée et a donc pour conséquence l'avancée du moteur.

Avant cette utilisation opérationnelle, le moteur est soumis à de nombreuses sollicitations. Il est notamment transporté et stocké. Le propergol est alors le siège de réactions d'oxydo-réduction accélérées par les cycles de température. D'un point de vue mécanique, des vibrations et l'action de son propre poids s'ajoutent aux contraintes résiduelles du procédé de fabrication. Lors du tir, la force d'accélération et les vibrations appliquées à la structure sont particulièrement importantes.

Si le propergol s'endommage, des fissures peuvent apparaître dans le matériau. Ces fissures augmentent de façon non contrôlée la surface de combustion du matériau, ce qui augmente la pression dans la structure et la force de poussée. L'explosion du moteur peut alors survenir et avoir des conséquences catastrophiques. Il est donc primordial de connaître le comportement mécanique de ce matériau afin de garantir le fonctionnement du moteur sous des sollicitations variables et pendant des durées allant jusqu'à une vingtaine d'années.

On note que les éléments introduits dans la composition ont une fonction énergétique et non mécanique comme dans la plupart des élastomères chargés. L'ajout d'éléments destinés à améliorer les propriétés mécaniques augmenterait le poids de l'ensemble sans améliorer la performance énergétique et n'est donc pas une solution valide. Il est donc primordial de connaître précisément le comportement mécanique de ces matériaux et de le comprendre de façon à pouvoir garantir la résistance mécanique de futures compositions plus performantes énergétiquement.

## 2 COMPORTEMENT MÉCANIQUE

Le comportement mécanique du propergol est généralement décrit comme *hyperviscoélastique non linéaire endommageable* (Davenas, 1989, Nadot-Martin, 2009, Trumel et al., 2001a). Il ne sera détaillé ici que le comportement sous sollicitations quasi-statiques. La réponse du matériau à des sollicitations sinusoïdales, par exemple des vibrations, est étudiée dans le chapitre V.

### 2.1 Viscoélasticité non linéaire

Les courbes de traction uniaxiale de la figure I.7 mettent en évidence la viscoélasticité. Le comportement du matériau dépend fortement de la température et de la vitesse de sollicitation. A faible déformation, jusqu'à environ 10% pour des vitesses de déplacement inférieure à 50 mm/min, le comportement du propergol peut être considéré comme viscoélastique linéaire.

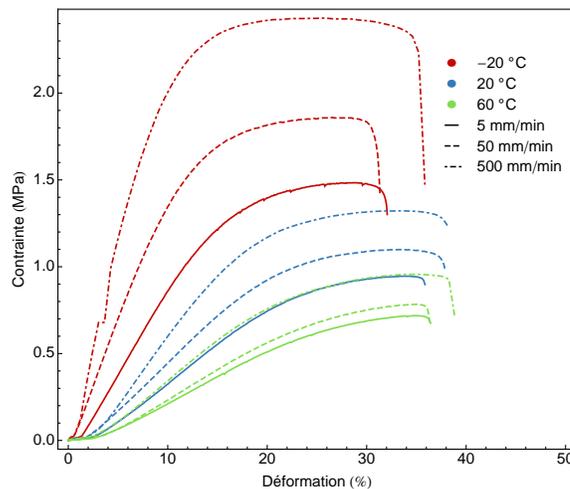


Figure I.7 : Propergol en traction uniaxiale à différentes vitesses et températures

Malgré la faible déformation macroscopique atteinte à la rupture (figure I.7) le propergol est un matériau hyperélastique. En effet, le fort taux de charges entraîne une amplification des déformations conséquentes dans le liant. Le propergol est donc hyperélastique à l'échelle de la microstructure à des niveaux de déformation macroscopique faibles. Le comportement est non linéaire aux fortes déformations, il ne peut donc pas être modélisé par une loi de viscoélasticité linéaire.

## 2.2 Principe de l'équivalence temps-température

Le principe de l'équivalence temps-température, qui est vérifié pour de nombreux élastomères chargés, se base sur une correspondance entre les échelles de temps et de température. Par exemple, lors de sollicitations harmoniques, la mobilité des chaînes de polymère diminue de la même manière lorsque la température diminue ou lorsque la fréquence augmente. Pour de très grandes fréquences ou de très faibles températures, il n'existe pas dans le polymère de mouvements susceptibles d'accommoder la déformation, le module mesuré est donc élevé. Ainsi, un état dû à une variation de température peut correspondre du point de vue de la mobilité et donc du module mesuré à une variation de fréquence.

Ce principe, aussi appelé transformation de William-Landel-Ferry (Ferry, 1970), est une méthode de variables réduites ou d'états viscoélastiques équivalents. Ainsi, si  $t$  et  $f$  représentent respectivement une température et une fréquence, deux couples  $(t_1, f_1)$  et  $(t_2, f_2)$  peuvent correspondre au même état viscoélastique et donc à une mesure identique du comportement. Cette méthode s'applique dans la zone de température située entre le comportement vitreux et la fin du plateau caoutchoutique.

Dans le cas du propergol, la validité de l'équivalence temps-température est remise en cause aux grandes vitesses de déformation et en particulier en chocs (Nevière, 2006).

## 2.3 Effet Mullins et relaxation non linéaire

L'effet Mullins correspond à la variation de rigidité en fonction de l'histoire de déformation et constitue une non linéarité du comportement (Mullins, 1969). Lors d'un essai de traction-décharge-traction (figure I.8), l'échantillon est soumis à une traction uniaxiale (1) jusqu'à 15% de déformation puis à une décharge (2) afin de revenir à une déformation nulle. Une chute brutale de la contrainte est observée lors de l'initiation de la décharge (2). Il est ensuite sollicité de nouveau en traction (3). La courbe contrainte-déformation de deuxième charge ne suit pas le même trajet que le premier étirement mais rejoint la courbe initiale (4) pour des déformations supérieures à 15%. On observe donc une diminution du module de Young du matériau entre la première et la deuxième traction.

La différence de comportement peut avoir pour origine une réorganisation des chaînes de polymère dans le liant à la suite de la première traction ou une microfissuration du liant (Heuillet, 1992, Mullins, 1969). Les chaînes se désenchevêtrent de façon à diminuer la contrainte interne et à accommoder la déformation imposée. Cette réorganisation moléculaire entraîne une diminution du module observé en traction.

Le cycle d'hystérésis observé entre la deuxième traction (3) et la décharge (2) est une manifestation de la viscoélasticité du matériau et caractérise la dissipation présente dans tous les matériaux viscoélastiques.

Dans le cas d'un réseau entièrement réticulé, si le matériau est au repos après l'étape (2) pendant un temps suffisamment long (et qui est dépendant de la température), la deuxième traction (3) suit le même comportement que la première traction (1) (Mullins, 1969). Etant donné que les propergols présentent une fraction soluble et donc des chaînes de polymère libres, un écoulement visqueux a lieu durant la sollicitation mécanique. L'effet Mullins n'est alors que partiellement réversible (Heuillet, 1992).

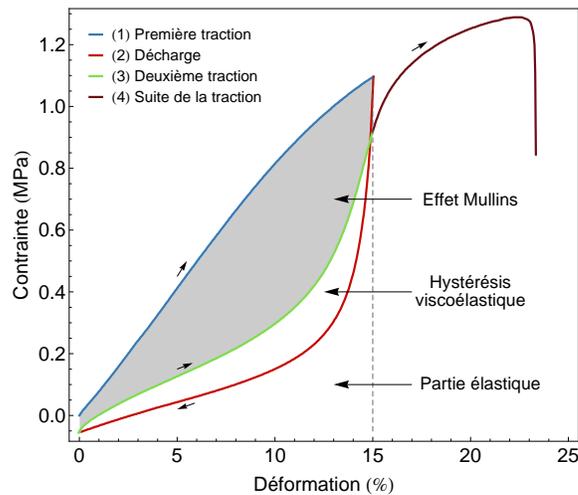


Figure I.8 : Résultats d'un cycle de chargement à 20°C et 50 mm/min

## 2.4 Endommagement du propergol

L'endommagement peut être mis en évidence de diverses manières, notamment par observation visuelle directe de la microstructure ou encore par mesure de l'évolution de la porosité.

Des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées au Centre de Recherche du Bouchet (SNPE Matériaux Énergétiques) sur un échantillon soumis à une traction uniaxiale lente. À mesure que la déformation croît, des décohésions entre les particules et le liant apparaissent. À déformation plus importante, certaines particules sont totalement décollées et les porosités formées croissent. Il est donc possible d'observer directement l'endommagement dans la microstructure, voir figure I.9. Ces observations se limitent cependant à la surface du matériau et restent qualitatives.

L'apparition des cavités et leur croissance peuvent être étudiées par des mesures de porosité au dilatomètre Farris (Farris, 1964). Ces mesures sont représentées sur la figure I.9. La mesure simultanée lors d'un essai de traction uniaxiale, de la contrainte et de la porosité permet de distinguer trois phases dans le phénomène d'endommagement du propergol :

- Aux faibles déformations, le matériau est quasi-incompressible. La fraction volumique de vide reste quasi-nulle et le comportement est globalement viscoélastique linéaire.
- Aux déformations intermédiaires, le volume évolue exponentiellement, ce qui correspond à la création progressive de cavités : les décohésions entre les charges et la matrice apparaissent préférentiellement autour des particules de taille importante. Le comportement est alors non linéaire.
- Aux fortes déformations, l'évolution du volume est linéaire par rapport à la déformation. Les cavités se déforment mais ne sont plus créées et la contrainte n'évolue presque plus jusqu'à la rupture.

Cependant, la nature volumétrique de la mesure ne permet pas de différencier les effets de la croissance des cavités existantes de ceux d'une germination de nouvelles cavités.

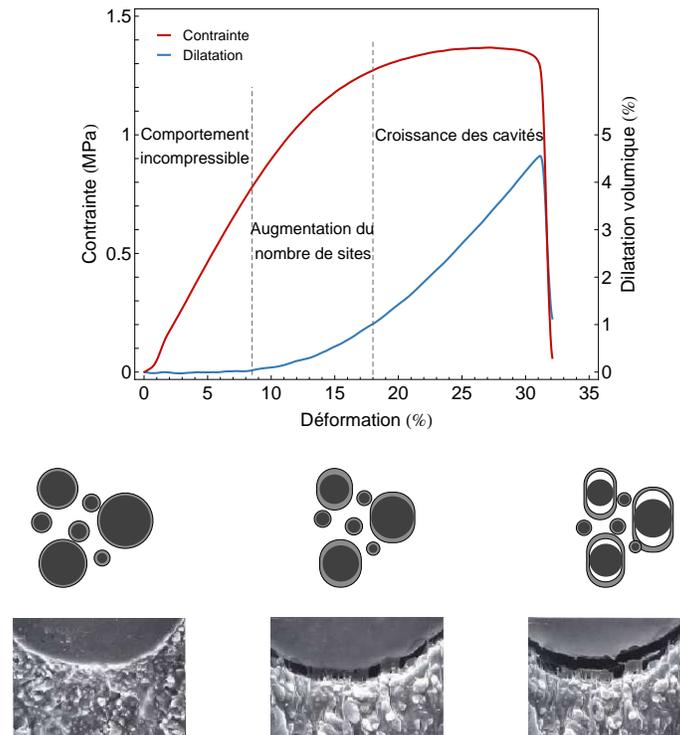


Figure 1.9 : Mesure de la variation de volume durant la traction associée aux observations au microscope électronique à balayage de décohésion liant/charge (Laboratoire BCMA, 2010)

## 2.5 Modélisation du comportement

Le propergol présente un comportement mécanique complexe, qualifié de hypervisco-élastique non linéaire endommageable. La microstructure hétérogène est à l'origine d'un comportement présentant des non linéarités tant physiques que géométriques dont l'activation dépend des conditions de sollicitations. Le développement d'une loi de comportement macroscopique prenant en compte l'ensemble de ces non linéarités reste un enjeu pour les modèles phénoménologiques (Ha et Schapery, 1998, Haupt et al., 2000, Hinterhoelzl et Schapery, 2004, Jung et Youn, 1999, Lion et Kardelky, 2004, Ozupek et Becker, 1992, 1997, Ozipek, 1997, Ravichandran et Liu, 1995, Schapery, 1986, Trumel et al., 2001a,b).

Des approches de transition d'échelles ont aussi été proposées. La modélisation du comportement mécanique viscoélastique non linéaire du propergol réunit de nombreuses difficultés quant à l'application de la théorie de l'homogénéisation. L'introduction des non linéarités est donc progressive. Des lois de comportement ont été développées pour le matériau sain (Areias et Matous, 2008, Nadot-Martin et al., 2008, 2003) et pour le matériau endommageable (Dartois et al., 2009, Funfschilling, 2007, Inglis et al., 2007, Matous et al., 2007, Nadot-Martin et al., 2006, Tan et al., 2008, Xu et al., 2008). Chacune de ces lois présente des avantages et des inconvénients ainsi que des domaines de validité différents. Il n'existe donc pas de loi de comportement fiable dans tous les cas de sollicitations.

### 3 CONCLUSION

Le propergol est un matériau énergétique fortement hétérogène. Sa microstructure est le résultat des interactions complexes entre les constituants introduits durant le procédé de mise en œuvre. Certaines de ces interactions restent encore aujourd’hui incertaines et la bonne qualité de la composition obtenue est le résultat du savoir-faire acquis sur ces matériaux.

Le comportement mécanique peut être qualifié de hyperviscoélastique non linéaire endommageable. La forte non linéarité du comportement du propergol est issue de la complexité de la microstructure et la détermination de lois de comportement modélisant tous les aspects de la réponse des élastomères fortement chargés est un sujet de recherche actuel.

La modélisation du comportement utilisant des méthodes de transition d’échelles nécessite une connaissance approfondie de la microstructure et du rôle des différentes phases dans les mécanismes de déformation. L’étude proposée a donc pour but d’apporter des éléments de compréhension quant aux liens entre les aspects microstructuraux et le comportement mécanique macroscopique à modéliser.

Plus précisément, l’objectif est de préciser les micromécanismes physiques de déformation de ces composites de façon à comprendre leur comportement mécanique. La structuration de notre démarche pour obtenir les éléments nécessaires à la construction d’une future loi de comportement macroscopique est décrite dans le chapitre suivant.

## Chapitre II

# Démarche adoptée et mise en place d'un plan d'expérience

L'objectif de ce travail est d'acquérir des connaissances sur les mécanismes microstructuraux à l'origine des propriétés macroscopiques. L'étude présentée part de la formulation et se propose d'arriver au comportement mécanique macroscopique en analysant des phénomènes à l'échelle microscopique.

Il est bien connu que les ingrédients de formulation ont une forte influence sur le comportement mécanique. Cependant, on ne dispose pas d'une caractérisation systématique de leur effet. Des séries d'expériences préliminaires ont été conduites dans le but de mettre en évidence l'influence de certains constituants sur le comportement mécanique (Azoug et al., 2009). Les renseignements obtenus ne sont pas entièrement satisfaisants car la comparaison d'un faible nombre de compositions dont plusieurs éléments varient ne permet pas de conclure rigoureusement sur l'influence individuelle des facteurs. Le matériau propergol étant particulièrement complexe, de fortes interactions entre ces éléments ont été mises en évidence.

Une vue globale de l'influence de la structure sur le comportement mécanique est visée et, dans ce but, un plan d'expérience est réalisé. Cet outil est adapté à la problématique car il permet de choisir les expériences effectuées de façon à obtenir le plus de renseignements possibles d'un nombre minimal d'essais. Etant donné les coûts de fabrication d'une formulation et de réalisation d'un essai, la minimisation du nombre de formulations testées est un objectif primordial.

A l'échelle microscopique, les matériaux du plan d'expérience sont caractérisés par une série d'analyses physico-chimiques qui constituent le point de départ de l'interprétation des résultats obtenus par la suite. Une mesure de relaxation en résonance magnétique nucléaire (RMN) sur échantillons déformés permet de plus d'observer l'évolution de la mobilité des segments de polymère lorsque le matériau est déformé macroscopiquement.

A l'échelle macroscopique, plusieurs séries d'essais d'analyse mécanique dynamique (DMA) sont réalisées. Un intérêt particulier est porté à l'influence de la prédéformation sur le comportement mesuré. Des protocoles expérimentaux particuliers ont été mis en place de façon à observer le comportement après une prédéformation multiaxiale.

La démarche et le plan de l'étude sont schématisés sur la figure II.1. La construction du plan d'expérience ainsi que la composition des matériaux formulés sont présentés dans ce chapitre. Les modèles sous-jacents et le traitement systématique de la réponse sont décrits en

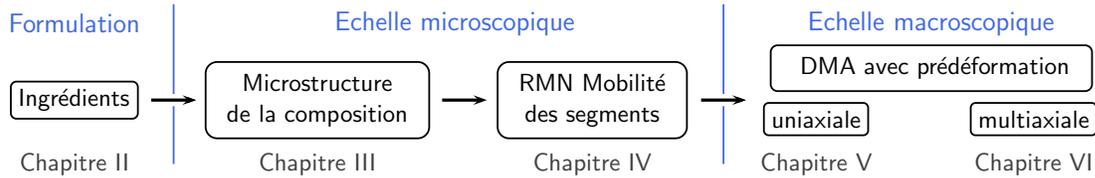


Figure II.1 : Démarche et plan de l'étude

détail et utilisés dans toute la suite de l'étude. La caractérisation expérimentale et numérique de la microstructure et les essais de résonance magnétique nucléaire sont décrits dans les chapitres III et IV respectivement. Les chapitres V et VI relatent le travail expérimental destiné à préciser l'influence de la prédéformation sur le comportement mécanique mesuré en DMA ainsi que l'origine physique de la non linéarité observée.

Comme visualisé sur la figure II.2, un plan d'expérience comprend trois éléments. Des *facteurs* qui permettent de manipuler un *système* afin d'obtenir une *réponse*. Le système étudié ici est le matériau propergol. Les choix des facteurs et de leurs niveaux sont décrits dans la section 1. La construction du plan à partir de ces facteurs définit des compositions de propergol précisées dans la section 2, dont la réponse est mesurée expérimentalement. Le traitement de la réponse, décrit dans la section 3, mène à l'interprétation des résultats des chapitres III, IV, V et VI.

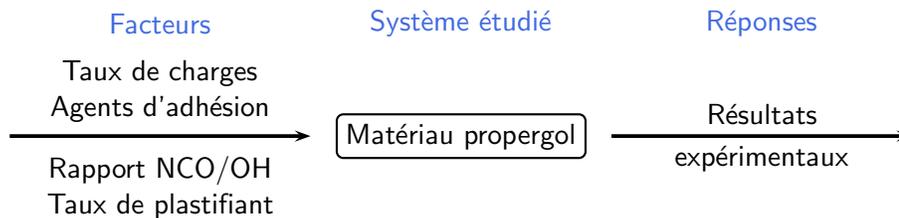


Figure II.2 : Cadre du plan d'expérience

## 1 CHOIX DES FACTEURS

Les facteurs choisis sont ceux qui sont supposés avoir une influence de premier ordre sur le comportement mécanique. Ce choix s’appuie sur l’expérience de ces matériaux et de leur comportement, acquise par le Centre de Recherches du Bouchet (Laboratoire BCFB, 2010, Laboratoire BCMF, 2010). Parmi les composants du propergol, voir chapitre I section 1.3, la sélection s’est portée sur les taux de charges et de plastifiant, sur le rapport NCO/OH ainsi que sur la présence ou l’absence d’agents d’adhésion liant-charges.

La variation du taux de charges modifie l’effet renforçant de celles-ci ainsi que l’encombrement de la microstructure. Ces effets sont cependant fortement dépendants de l’action des agents d’adhésion qui constituent donc un facteur supplémentaire. Le rapport NCO/OH et le taux de plastifiant agissent directement sur le comportement viscoélastique du liant. Ces deux éléments sont contrôlés par la quantité de certains constituants inclus dans le prémélange, voir chapitre I section 1.4. Le rapport NCO/OH correspond à la quantité de MPDI par rapport à la quantité de PBHT dans le prémélange. Le taux de plastifiant est indiqué en pourcentage en masse du liant car il est introduit durant la première étape de la fabrication.

Dans un plan d’expérience, le type d’un facteur est catégorique ou continu. Un facteur catégorique est un facteur dont le nombre et la valeur des niveaux sont fixés. Ce facteur peut avoir des valeurs qui ne sont pas numériques, par exemple  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Dans le cas de notre étude, seuls deux niveaux sont possibles, schématiquement “présence” (oui) ou “absence” (non). Un facteur continu peut par contre prendre toutes les valeurs comprises entre les niveaux minimal et maximal choisis. Dans la nomenclature d’un plan d’expérience, les niveaux minimal et maximal de chaque facteur se dénomment respectivement niveau  $-1$  et  $+1$ . Ces valeurs sont présentées dans le tableau II.1.

Facteur	Type	Niveau -1	Niveau +1	Unités
taux de charges	continu	86	90	%wt du propergol
agents d’adhésion	catégorique	non	oui	-
Rapport NCO/OH	continu	0.8	1.1	-
taux de plastifiant	continu	10	30	%wt du liant

Table II.1 : Facteurs et niveaux choisis

Le type et les niveaux de chaque facteur dépendent principalement des possibilités de fabrication. Il n’est pas possible d’obtenir un propergol faiblement chargé car les charges décanent et leur distribution n’est alors plus homogène avec la mise en oeuvre utilisée. Le taux de charges présente donc des variations de 2%wt autour de la valeur de référence de 88%wt. Cette variation paraît faible ; cependant, à des taux de charges aussi élevés, son effet sur les propriétés mécaniques est important.

L’action des agents d’adhésion étant difficilement reliée à leur taux dans la composition, un facteur catégorique a été choisi. Toutes les compositions contiennent des molécules d’agent D dont l’effet d’adhésion n’est prononcé que s’il est couplé avec l’agent M. La présence ou l’absence de l’agent M détermine le niveau du facteur. La quantité d’agent M introduite dans les compositions dont le niveau de ce facteur est “présence” est identique à celle de la composition de référence dont certains réglages de formulation restent confidentiels.

Le rapport NCO/OH de la formulation de référence est de 0.8, voir chapitre I section 1.3. Ce rapport étant déjà un minimum de fabrication, le plan d'expérience n'est pas construit centré sur cette valeur. De même, la composition de référence contient 22.5%wt de plastifiant, voir chapitre I section 1.3. Ajouter du plastifiant dans cette composition déjà peu réticulée et peu chargée pourrait conduire à la fabrication d'une pâte et ne permettrait pas d'obtenir un produit solide. Le niveau maximal est donc fixé à 30%wt du liant. Il est de plus impossible de fabriquer un propergol sans intégrer au moins 10%wt de plastifiant dans la composition car le matériau est alors trop visqueux pour permettre la coulée.

## 2 CONSTRUCTION DU PLAN

Le plan construit à l'aide du logiciel Design Expert (Stat-Ease, 2010) est un plan à surface de réponse D-optimal (Fedorov, 1972). Un plan optimal a été choisi en raison de la présence d'un facteur catégorique. En effet, dans un plan d'expérience classique, la présence d'un facteur catégorique à deux niveaux implique une multiplication par deux du nombre d'essais. La construction d'un plan D-optimal consiste à optimiser les essais réalisés en choisissant parmi toutes les combinaisons de niveaux possibles celles qui permettent de maximiser le déterminant de la matrice d'information de Fisher (Fisher, 1925). En d'autres termes, les  $n$  essais choisis explorent le plus grand volume possible contenu dans la région d'expérimentation, donc obtiennent le plus d'informations possible. De plus, cette matrice participant aussi au calcul de la variance, maximiser son déterminant est équivalent à minimiser le volume de l'ellipsoïde de confiance des coefficients estimés à partir des essais du plan. Par conséquent, l'intervalle de confiance des coefficients obtenus est plus restreint lorsque le déterminant de la matrice de Fisher est élevé.

Un plan à 20 formulations est obtenu. Une répétition (composition 6bis) et deux compositions additionnelles (20 et 21) à des taux de charges intermédiaires sont ajoutées. Les compositions ajoutées ne fournissent pas nécessairement une information indispensable mais elles sont particulièrement utiles lors de la validation de modèles issus des réponses expérimentales. Finalement, 23 formulations sont donc fabriquées. La composition commune à tous les matériaux est décrite dans le tableau II.2.

La base des matériaux est donc identique, seuls les valeurs des quatre facteurs sélectionnés varient. Les proportions des facteurs des 23 formulations obtenues sont indiquées dans le tableau II.3.

La microstructure de ces matériaux est caractérisée par des essais physico-chimiques au chapitre III. Des mesures de relaxation en résonance magnétique nucléaire sous contrainte sont ensuite réalisées au chapitre IV afin de déterminer l'évolution de la mobilité des segments pendant la déformation. Enfin, leur comportement macroscopique est évalué grâce à des essais d'analyse mécanique dynamique avec prédéformation aux chapitres V et VI. Toutes ces mesures expérimentales constituent autant de *réponses* du plan d'expérience dont le traitement systématique est décrit dans la section 3.

		Formulation	Taux
Propergol	Prémélange	PBHT	100p
		Additifs	2.7p
		MDCI (liaison)	<i>variable</i>
		DOZ (plastifiant)	<i>variable</i>
		Agent M	<i>variable</i>
	Agent D	0.5 p à 50%	
		Perchlorate d'ammonium	<i>variable</i>
		Aluminium	20%

Table II.2 : Elements de la composition des matériaux formulés

### 3 TRAITEMENT SYSTÉMATIQUE DE LA RÉPONSE

La mise en place d'un plan d'expérience a pour principal intérêt de traiter de façon systématique les résultats expérimentaux qui constituent la réponse. Le traitement statistique des réponses mesurées est réalisé grâce au logiciel Design Expert (Stat-Ease, 2010). Ce traitement se divise en 4 étapes :

#### 1. Proposition d'un modèle

Le modèle est une expression mathématique qui évalue une réponse  $Y$  en fonction des niveaux des facteurs du plan d'expérience, par exemple facteurs  $A$  et  $B$ . Le modèle est d'autant plus performant que la réponse évaluée  $Y$  est proche des résultats expérimentaux.

Dans un plan d'expérience, lorsque les influences de deux facteurs ou d'un facteur et d'une interaction sont confondues, ils sont dits aliasés. Leurs actions sont alors indissociables (Anderson et Whitcomb, 2005). Compte tenu du nombre de compositions du plan d'expérience, les modèles ne présentant pas d'alias sont :

- Moyenne des résultats expérimentaux  $Y = m$
- Linéaire  $Y = m + x_a A + x_b B$
- Interactions du premier ordre  $Y = m + x_a A + x_b B + x_{ab} AB$
- Quadratique  $Y = m + x_a A + x_b B + x_{ab} AB + x_{aa} A^2 + x_{bb} B^2$

où  $x_a$ ,  $x_b$ ,  $x_{ab}$ ,  $x_{aa}$  et  $x_{bb}$  sont des constantes.

Pour chaque modèle, le coefficient de corrélation  $R^2$  ajusté est calculé.  $R^2$  est une mesure du pourcentage de variabilité de la réponse expliqué par le modèle. Le coefficient  $R^2_{\text{ajusté}}$  est un ajustement de  $R^2$  par rapport au nombre de variables du modèle. Une analyse de la variance est réalisée afin d'estimer le pourcentage de données non prédites par le modèle (*p-value*). Le modèle choisi est celui qui, statistiquement, représente au mieux la réponse en prenant en compte le moins de paramètres possibles.

Il peut paraître simpliste de modéliser l'influence des constituants du matériau sur des réponses variées par un modèle linéaire ou quadratique. Cependant, nous verrons au cours des différentes études de réponses que les modèles s'adaptent parfois

Compo.	Taux de charges (%wt composition)	Agents d'adhésion	Rapport NCO/OH	Taux de Plastifiant (%wt liant)
0	86	non	1.1	10
1	90	non	0.8	30
2	86	oui	1.1	20
3	90	oui	0.8	20
4	86	non	1.1	30
5	90	oui	1.1	30
6	90	non	0.8	10
6bis	90	non	0.8	10
7	86	oui	0.8	10
8	86	non	0.8	20
9	86	oui	0.8	30
10	90	non	0.95	20
11	88	non	1.1	20
12	90	oui	1.1	10
13	88	oui	0.95	30
14	88	oui	0.95	15
15	88	non	0.88	25
16	88	non	0.95	10
17	90	oui	0.8	10
18	86	non	0.8	10
19	86	oui	1.1	10
20	89	non	1.1	20
21	89	non	0.8	10

Table II.3 : Composition des matériaux formulés

remarquablement bien aux résultats expérimentaux. Lorsque ce n'est pas le cas, le fait est signalé et il est fortement probable que la complexité du système entraîne des interactions difficiles à dissocier de l'influence des facteurs. Dans tous les cas, le plan d'expérience met en évidence des tendances et ne doit pas être utilisé directement quantitativement pour déterminer les réglages d'une future formulation.

## 2. Détermination des facteurs influents

Les facteurs et les interactions influents sur la réponse sont précisés grâce à une analyse de la variance. Elle permet de raffiner le modèle en éliminant les facteurs ou les interactions qui ne modifient pas de façon significative la réponse évaluée. Les facteurs sont retenus comme influents lorsque leur  $p$ -value est inférieure à 0.05. Le coefficient  $R^2_{\text{ajusté}}$  est calculé après chaque élimination d'un facteur ou d'une interaction et évalue la pertinence du modèle proposé.

## 3. Diagnostic du modèle

Les résidus issus du modèle choisi sont tracés en fonction de la réponse prédite, de l'ordre des essais et de chaque facteur de façon à vérifier que leur répartition est aléatoire. Une

répartition non aléatoire est indicatrice d'un biais dans les résultats ou induit par le modèle. La courbe de la réponse prédite en fonction de la réponse mesurée permet de vérifier que tous les points expérimentaux sont correctement modélisés, dans la limite des erreurs expérimentales et de modélisation.

Enfin la courbe de Box Cox est tracée (Box et Cox, 1964). Cette courbe détermine si une transformation des données entraîne une réduction de la somme des carrés des résidus. Si les résidus peuvent être diminués, une transformation est appliquée et les étapes précédentes sont réitérées.

#### 4. Validation et interprétation

Les modèles obtenus dans le cadre du plan d'expérience sont recensés dans l'annexe A. Le modèle est validé par la mesure du coefficient de corrélation obtenu. Il est à remarquer cependant que le modèle est plus précis dans le centre de la région testée que vers sa frontière. L'influence de chaque facteur ou interaction est tracée et l'interprétation de ces résultats peut alors être réalisée grâce à l'ensemble des informations du plan d'expérience, supérieures en quantité et en qualité à celles obtenues en comparant les compositions deux à deux.

## 4 CONCLUSION

La démarche décrite dans ce chapitre propose de comprendre l'origine physique du comportement mécanique non linéaire du propergol à partir d'observations expérimentales et numériques de la microstructure. De façon à obtenir une caractérisation systématique de l'influence de la composition sur les comportements aux échelles microscopique et macroscopique, il a été choisi de réaliser un plan d'expérience.

Le plan d'expérience a été rigoureusement construit et a conduit à la fabrication de 23 formulations. Cette méthode permet de choisir l'ensemble des formulations de façon à obtenir le plus d'informations possibles à l'aide d'un nombre minimal d'essais. Les résultats expérimentaux obtenus grâce à ces matériaux sont décrits dans les chapitres suivants. Tout d'abord, leur microstructure est caractérisée par des analyses physico-chimiques (calorimétrie différentielle à balayage, gonflement à l'équilibre et chromatographie d'exclusion stérique). Ils sont ensuite soumis à des mesures de relaxation en résonance magnétique nucléaire et d'analyse mécanique dynamique. Le traitement systématique de la réponse mis en place dans ce chapitre sera utilisé pour chacune de ces réponses.

Même si le plan d'expérience semble présenter une universalité, nous essaierons de mettre en avant, pour chaque essai, les particularités du traitement de la réponse et de discuter des modèles plus spécifiques. La corrélation entre le modèle et la mesure expérimentale correspondante est notamment signalée pour chacune des réponses étudiées.

## Chapitre III

# Microstructures à différentes échelles

La “microstructure” du propergol peut être observée à différentes échelles :

- échelle de l’atome,
- échelle de la chaîne de polymère ( $\simeq 10\text{ nm}$ ),
- échelle des charges fines ( $\simeq 5\ \mu\text{m}$ ),
- échelle de la distance entre deux charges ( $\simeq 50\ \mu\text{m}$ ),
- échelle des particules de taille importante ( $\simeq 100$  à  $200\ \mu\text{m}$ ).

Seront étudiées dans ce chapitre les microstructures à l’échelle de la chaîne de polymère et à l’échelle des particules de taille importante.

Dans un premier temps (section 1), les mesures physico-chimiques classiques de caractérisation des polymères sont présentées. L’objectif de cette série d’essais est de comprendre les liens entre les ingrédients de formulation et la microstructure du matériau. La microstructure est caractérisée macroscopiquement par la température de transition vitreuse du matériau, la quantité de fraction soluble et la densité de réticulation du liant. La distribution des masses molaires dans la fraction soluble a également été mesurée. Ces résultats sont considérés comme le point de départ des études de comportement aux différentes échelles.

Dans un deuxième temps (section 2), on explore la possibilité de lier les mesures “macroscopiques” aux propriétés microscopiques par une méthode de localisation. La microstructure étudiée ici se situe à l’échelle des particules de perchlorate d’ammonium dont la taille est supérieure à  $50\ \mu\text{m}$ . Grâce à la simulation de la répartition des charges dans la microstructure, les propriétés de la matrice constituée du liant et des charges fines sont identifiées. L’observation de la microstructure déformée apporte de plus des informations sur la distribution des champs de contrainte et de déformation dans ce matériau fortement hétérogène.

## 1 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

### 1.1 Méthodes expérimentales

#### Calorimétrie différentielle à balayage

La température de transition vitreuse  $T_g$  est la température à laquelle s'effectue le passage du régime vitreux au régime transitoire où le comportement est viscoélastique. Elle est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage. Un appareil Mettler Toledo DSC 30 a été utilisé. Deux échantillons de chaque composition du plan d'expérience (voir tableau II.3) sont soumis à deux cycles de température. Chaque cycle est constitué par une phase de refroidissement de  $20^\circ\text{C}$  à  $-120^\circ\text{C}$  à  $-20^\circ\text{C}/\text{min}$  et une phase d'échauffement de  $-120^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les mesures ont lieu dans une atmosphère d'azote dont le flux est  $40\text{ml}/\text{min}$ . La température de transition vitreuse est mesurée durant chaque phase d'échauffement. La valeur obtenue est la moyenne des points d'inflexion des deux mesures.

#### Gonflement à l'équilibre

La méthode pondérale à l'équilibre de gonflement selon la théorie de Flory-Rhener (Flory et Rehner, 1943) est utilisée pour traiter les échantillons.

Six échantillons de chaque composition, de masse initiale  $m_0$ , sont placés dans le toluène jusqu'à atteinte de l'équilibre de gonflement. Le solvant est changé tous les jours pendant quatre jours. Le cinquième jour, trois échantillons gonflés sont pesés et ont une masse  $m_g$ . Le solvant est évaporé à l'air libre jusqu'à l'obtention d'une masse constante  $m_s$ . Ces mesures permettent de déterminer le taux de fraction soluble  $F_s$ , voir chapitre I section 1.5, et le taux de gonflement à l'équilibre de la fraction insoluble  $G_p$  grâce aux équations (III.1) et (III.2) respectivement.

$$F_s = \left( \frac{m_0 - m_s}{m_s} \right) \quad (\text{III.1})$$

$$G_i = \left( \frac{m_g}{m_s} \right) \quad (\text{III.2})$$

Les trois autres échantillons, après pesée à l'état gonflé, sont plongés dans la diméthylformamide pendant cinq jours de façon à extraire les charges de perchlorate d'ammonium. L'aluminium n'est pas extrait. Le solvant est également remplacé tous les jours. Après extraction des charges, un matériau identique au propegol mais sans perchlorate d'ammonium est obtenu et la procédure de gonflement dans le toluène est de nouveau réalisée de façon à déterminer le taux de gonflement  $G_l$  grâce à l'équation (III.2).

**Quantité de polymère libre** Connaissant le taux de fraction soluble mesuré  $F_s$  et la quantité de plastifiant introduite dans le liant (voir tableau II.3) le taux de polymère libre est calculé grâce à l'équation suivante :

$$\text{Polymère libre/Polymère} = \frac{F_s/\text{Liant} - \text{Plastifiant/Liant}}{\text{Polymère/Liant}}$$

où  $\text{Polymère/Liant} = 1 - \text{Plastifiant/Liant}$ .

Plusieurs hypothèses sont admises dans cette analyse de la microstructure. Tout d'abord, il est considéré que l'intégralité du plastifiant est extraite. Au vu de la forte mobilité moléculaire du plastifiant, cette hypothèse est généralement admise. Il est ensuite supposé que le polymère libre est constitué de toutes les molécules de polymère de la fraction soluble. Le polymère libre est donc plus précisément du "liant libre" car il ne contient pas que des macromolécules de PBHT même si, en masse, le PBHT est prépondérant. Cette quantité est exprimée en fonction du polymère total et non du liant car la présence de plastifiant diminue la quantité totale de polymère dans le matériau. Le pourcentage de polymère libre est donc une indication de la répartition du polymère, libre ou lié dans la microstructure.

**Densités de réticulation et masses entre ponts** Les densités de réticulation du propergol  $D_{rp}$  et du liant  $D_{rl}$  (en mol de noeuds par unité de volume) sont déduites des taux de gonflement à l'équilibre  $G_p$  et  $G_l$  :

$$D_{ri} = -\frac{\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi_{12}V_2^2}{V_1 \left( V_2^{1/3} - \frac{V_2}{2} \right) \times V_0^{2/3}}$$

où les variables sont :

$V_0$  la fraction volumique du polymère au moment de la réticulation, ici  $V_0 = 1$ ,

$V_1$  le volume molaire du solvant,

$V_2$  la fraction volumique du polymère dans le gel gonflé :

$$V_2 = \frac{V_{\text{polymère}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{polymère}}}{V_{\text{polymère}} + V_{\text{solvant}}} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} G_i}$$

$\chi_{12}$  le paramètre d'interaction de Flory-Huggins = 0.355, (Jain et al., 1993),

$\rho_1$  la masse volumique du solvant = 0.8869 g.cm<sup>-3</sup>,

$\rho_2$  la masse volumique du polymère = 0.9 g.cm<sup>-3</sup>.

Finalement, la masse entre ponts est déduite grâce à l'équation  $M_c = \frac{\rho_2}{D_r}$ .

La densité  $D_{rp}$  est dite densité de réticulation apparente alors que  $D_{rl}$  est dite densité vraie. En effet, la densité  $D_{rl}$  quantifie la réticulation proprement dite du liant, soit les liaisons chimiques entre les chaînes du réseau. La différence  $D_{rp} - D_{rl}$  est censée traduire l'apport de l'interface liant-charges. Les charges, en formant des liaisons avec le polymère, agissent comme des "super-noeuds" de réticulation. C'est cet effet qui est censé être éliminé par la dissolution des charges et c'est la quantification de cette action qui est visée dans la mesure  $D_{rp} - D_{rl}$ .

### Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires de molécules de la fraction soluble sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique. La chromatographie d'exclusion stérique est le nom générique donné à la séparation, par chromatographie liquide, de macromolécules selon leur taille.

Cet essai a été réalisé sur huit compositions choisies du plan d'expérience. Ce sont les compositions 0, 1, 4, 8, 11, 15, 16 et 18, voir tableau III.1. En effet, ces compositions ne contiennent pas d'agent d'adhésion et présentent des fractions solubles variées. La fraction soluble de chaque composition a été extraite de la même façon que lors des essais de gonflement, voir section 1.1. Environ 40 mg de fraction soluble sont solubilisés dans 20 ml de THF. Le mélange est ensuite agité pendant 2 heures puis injecté à 35°C. Trois colonnes linéaires PLgel mixD sont utilisées. La détection se fait par réfractométrie. La correspondance entre le volume d'éluion et la masse molaire est réalisée grâce à une courbe d'étalonnage choisie. Ici la masse molaire est calculée en équivalent polypropylène glycol.

	Tx de charges (%wt)	Rapport NCO/OH	Plast. (%wt liant)	Fraction sol. (%wt liant)	Polymère libre (%wt liant)
4	86	1.1	30	34,3	4,3
11	88	1.1	20	33,3	13,3
0	86	1.1	10	25,0	15,0
16	88	0.95	10	33,3	23,3
15	88	0.88	25	54,2	29,2
8	86	0.8	20	63,6	43,6
18	86	0.8	10	55,7	45,7
1	90	0.8	30	93,0	63,0

Table III.1 : Matériaux choisis pour étude de la fraction soluble par chromatographie, classés en fonction de la quantité de polymère libre déterminée par gonflement

Les masses molaires  $M_n$  et  $M_w$  sont déduites des pics de chromatographie observés. Ces masses molaires correspondent à la moyenne en nombre et en masse respectivement des masses molaires des molécules constituant un pic, voir équation (III.3).

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}, \quad IP = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}. \quad (\text{III.3})$$

où  $\bar{\cdot}$  symbolise l'opérateur moyenne et  $N_i$  le nombre de molécules de masse molaire  $M_i$ .

L'indice de polymolécularité  $IP$  est déduit. Selon cette définition,  $IP$  vaut 1 lorsque toutes les chaînes ont la même masse molaire. Sa valeur croît avec l'élargissement du pic et donc de la distribution des masses molaires.

### 1.2 Température de transition vitreuse

La connaissance de la température à laquelle a lieu la transition vitreuse est nécessaire pour comprendre et comparer les réponses des compositions. En effet, pour des raisons pratiques, de nombreuses expériences de cette étude sont réalisées à température ambiante.

La comparaison des comportements mesurés implique que la température a la même influence quel que soit le matériau et donc que toutes les compositions se situent au même point de leur phase de transition. De même, la température à laquelle est mesurée une non linéarité ou encore une relaxation n'a de sens que si elle est rapportée à celle de la transition vitreuse.

L'exploitation des mesures de calorimétrie différentielle à balayage dans le cadre du plan d'expérience (voir la méthode chapitre II section 3) a montré que le seul facteur statistiquement influent sur la température de transition vitreuse est le taux de plastifiant, voir figure III.1. Le coefficient de corrélation est relativement faible,  $R_{\text{ajusté}}^2 = 0.77$ , ce qui signifie que le modèle proposé ne permet pas de représenter correctement la variation des mesures en fonction des facteurs du plan d'expérience. Les résultats présentent en effet une forte dispersion par rapport à une évolution linéaire de la température  $T_g$  en fonction du taux de plastifiant.

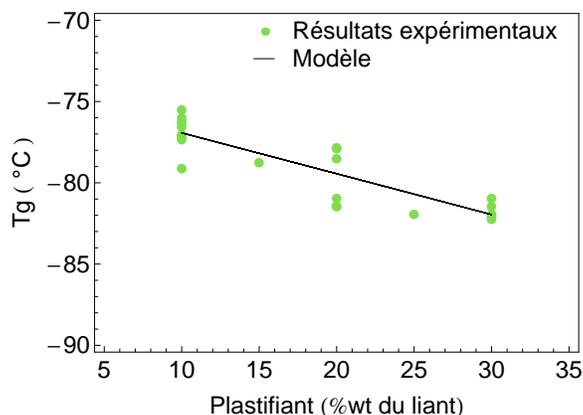


Figure III.1 : Température de transition vitreuse des compositions du plan d'expérience

L'influence prépondérante du plastifiant sur la température de transition vitreuse a été observée à de nombreuses reprises (Van Krevelen et Hoftyzer, 1976). Les températures mesurées se situent entre  $-82.6^{\circ}\text{C}$  et  $-75.5^{\circ}\text{C}$  donc dans un intervalle de  $7^{\circ}\text{C}$ . Cette variation est suffisamment faible pour justifier la réalisation d'essais à température ambiante.

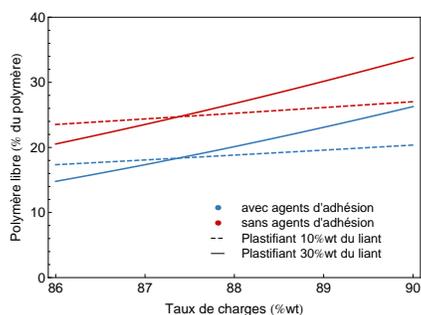
### 1.3 La fraction soluble

La fraction soluble est constituée du plastifiant et du polymère libre. La quantité de polymère libre mesurée est représentée sur la figure III.2. Le coefficient  $R_{\text{ajusté}}^2$  a pour valeur 0.985.

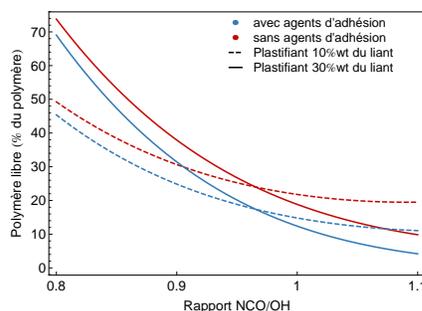
Tout d'abord, très logiquement, l'augmentation du rapport NCO/OH diminue la quantité de polymère libre dans la fraction soluble. Les macromolécules sont libres car elles n'ont pas subi la réaction de réticulation par défaut d'isocyanate par rapport à la stœchiométrie. Par conséquent, l'augmentation de la quantité d'isocyanate dans la composition permet de lier ces chaînes au réseau et elles ne sont alors plus extractibles par gonflement.

Les agents d'adhésion ont l'effet attendu sur la microstructure. Ils créent des liens entre

les charges et le liant et diminuent donc la quantité de polymère libre, voir figure III.2. Cependant, la quantité de polymère libre augmente avec le taux de charges, avec ou sans agents d'adhésion. Cette augmentation peut être associée avec l'action de l'agent D présent dans toutes les compositions, voir chapitre I section 1.5. Cette molécule réagit avec la surface de la charge en consommant des agents de liaison. Elle augmente donc la réticulation à la surface des charges en diminuant celle du liant.



(a) Influence de l'interaction taux de charges - taux de plastifiant, NCO/OH= 0.95



(b) Influence de l'interaction rapport NCO/OH - taux de plastifiant, taux de charges= 88%wt

Figure III.2 : Quantité de polymère libre mesurée par gonflement

Les facteurs présentent de fortes interactions, par conséquent plusieurs mécanismes sont en concurrence pendant la réaction de réticulation. Le plastifiant interagit ici avec le taux de charges et avec le rapport NCO/OH, voir respectivement les figures III.2a et III.2b . Lorsque le rapport NCO/OH est faible, l'augmentation du taux de plastifiant a pour effet d'augmenter la quantité de polymère libre alors que lorsque le rapport NCO/OH est supérieur à 1, l'effet opposé est observé. Son rôle est manifestement complexe et les mécanismes en jeu ne peuvent être déterminés uniquement à partir de la quantité de polymère extractible. Le rôle du plastifiant sera précisé grâce aux mesures de masses molaires de la fraction soluble et de densité de réticulation du réseau.

L'étude de la distribution des masses molaires apporte une information sur l'état du polymère dans la fraction soluble. La figure III.3 représente les masses molaires mesurées en fonction de la quantité de polymère libre. De nombreux pics distincts ont été différenciés selon la composition. La largeur du pic a été calculée grâce à l'indice de polymolécularité et représentée par des lignes pointillées entourant la valeur moyenne. Les masses molaires des molécules de PBHT et de plastifiant purs ont été mesurées indépendamment.

De nombreux pics de masse molaire inférieure à celle du plastifiant sont observés dans toutes les compositions. Ces pics sont homogènes et pourraient donc correspondre à une molécule donnée ne participant pas à la construction de la microstructure. Ces pics n'ont pour l'instant pas été liés à une espèce chimique et ont moins d'intérêt pour une étude mécanique que les pics correspondant aux fortes masses molaires. Il faut rappeler qu'un certain nombre d'additifs sont introduits dans les compositions industrielles du propergol avec des objectifs de performance énergétique et de durabilité, comme, par exemple, les anti-oxydants. Ces additifs pourraient être à l'origine des pics de faibles masses molaires. Pour permettre une exploitation industrielle, ils ont été délibérément conservés dans les compositions étudiées.

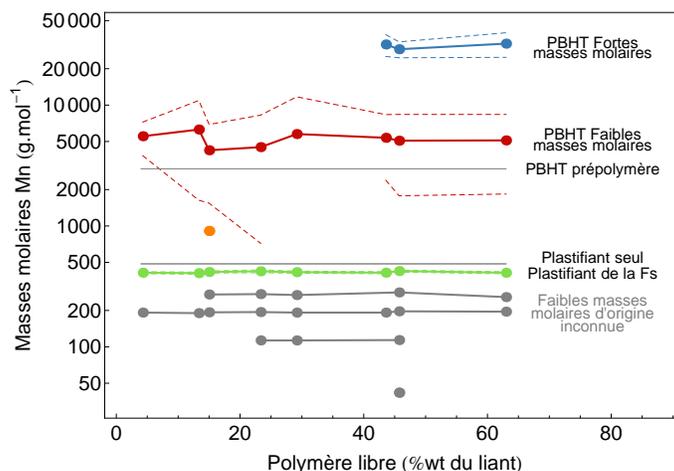


Figure III.3 : Masses molaires  $M_n$  des molécules de la fraction soluble en fonction de la quantité de polymère libre mesurée par gonflement

Les molécules de plastifiant étant par définition de masse molaire faible, le pic obtenu est distinct des pics ayant pour origine les macromolécules de PBHT. La masse molaire du plastifiant dans la fraction soluble est inférieure à la masse molaire du plastifiant seul. Cette observation reste inexplicée dans le cadre de ces essais. L'indice de polymolécularité est très faible. Le plastifiant pur se présente sous forme de molécules dont l'indice de polymolécularité est proche de 1. Etant donné qu'aucune réaction chimique n'est attendue, il doit en effet être mesuré par chromatographie tel qu'il a été introduit dans la composition.

Dans les échantillons contenant peu de polymère libre, un seul pic représente l'intégralité des masses molaires du PBHT de la fraction soluble. La distribution des masses molaires est très large et la valeur moyenne se situe environ au double de la masse molaire du PBHT pur. Cette phase de la fraction soluble a donc utilisé des agents réticulants pour lier quelques chaînes qui restent fortement mobiles par rapport au réseau de polymère lié.

Lorsque la quantité de polymère libre augmente, l'indice de polymolécularité augmente jusqu'à atteindre la valeur de 2.03 pour une quantité de polymère libre de 30%wt environ. La distribution de masse molaire est donc particulièrement large et montre la transition entre une fraction soluble plus ou moins homogène composée de chaînes de faibles masses molaires et la microstructure de matériaux sous-réticulés décrite dans le paragraphe suivant.

La diminution de la réticulation dans la composition permet l'apparition de phases de masses molaires supérieures à  $30\,000\text{ g.mol}^{-1}$ . Ces phases correspondent à des "paquets" de chaînes réticulées de taille très importante. Ce sont donc des portions de réseau qui, faute d'agent réticulant, ne sont pas liées au réseau principal. Ces portions de réseau sont cependant des consommateurs d'agents réticulants. L'apparition de cette phase coïncide aussi avec une distribution moins large du pic correspondant aux chaînes de PBHT de faibles masses molaires.

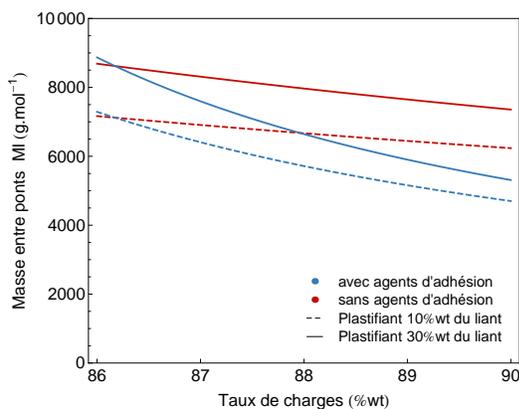
En conclusion, la quantité de polymère libre n'est pas le résultat direct de la quantité

d'agents de réticulation introduits dans la composition. La réaction de réticulation est influencée par l'ensemble des facteurs du plan d'expérience.

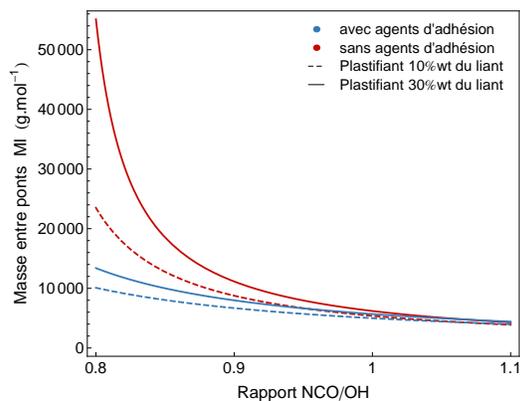
#### 1.4 Le réseau de polymère

La masse entre ponts  $M_l$  est une mesure de la réticulation après extraction des charges. Une transformation inverse a été réalisée sur les données et la valeur de  $R_{\text{ajusté}}^2$  est 0.968.

La figure III.4a représente les interactions entre le taux de charges et le taux de plastifiant ou les agents d'adhésion. Le fait que le taux de charges ou les agents d'adhésion aient une influence sur la masse entre ponts  $M_l$  peut indiquer que cette mesure ne permet pas d'isoler l'effet de l'adhésion liant-charge de la réticulation du liant. Si l'adhésion liant-charge avait été éliminée par l'extraction, tout le polymère auparavant lié aux charges serait alors libéré et le gonflement  $G_l$  devrait augmenter avec le taux de charges.



(a) Interaction taux de charges-taux de plastifiant,  $NCO/OH = 0.95$



(b) Interaction rapport NCO/OH-taux de plastifiant, taux de charges = 88%wt

Figure III.4 : Masse entre ponts du liant

Les agents M créent une couche renforçante autour de la charge, voir chapitre I section 1.5. Comme représenté sur la figure III.5, le solvant ne dissout que les charges de perchlorate d'ammonium et ne détruit a priori pas cette couche plus rigide. La dissolution de la charge facilite cependant le gonflement puisque la masse entre ponts du liant est très supérieure à celle du propegol.

D'après la figure III.4b, l'influence du taux de plastifiant est liée à la valeur du rapport NCO/OH. La présence de plastifiant augmente la masse entre ponts et donc perturbe la réaction de réticulation en éloignant les chaînes les unes des autres. Le rapport NCO/OH a une influence très importante sur la masse entre ponts, particulièrement lorsque ce rapport est faible et en l'absence d'agent d'adhésion. La masse entre ponts chute rapidement de 55000 à 10000  $g.mol^{-1}$  lorsque le rapport NCO/OH augmente. Lorsque le rapport NCO/OH est supérieur ou égal à la valeur stœchiométrique, son influence devient inexistante quelles que soient les valeurs des facteurs plastifiant et agents d'adhésion.

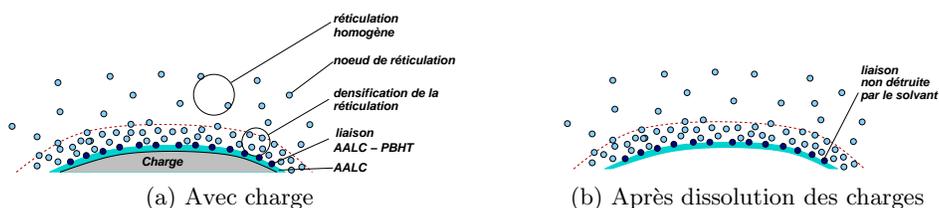


Figure III.5 : Mesure du taux de gonflement  $G_l$  et action des agents d'adhésion, AALC = agents d'adhésion liant-charge.

De plus, il peut être observé sur la figure III.2b que la quantité de polymère libre n'est pas nulle lorsque le rapport NCO/OH est maximum. Malgré la surabondance d'agents réticulants, une fraction faible des chaînes de polymère reste extractible.

### 1.5 L'adhésion liant-charges

La différence entre les densités de réticulation apparente  $D_{rp}$  et réelle  $D_{rl}$  est censée traduire l'apport de l'adhésion liant-charge. Une transformation racine des données a été réalisée et le coefficient  $R_{\text{ajusté}}^2$  vaut 0.947.

L'apport de l'adhésion à la densité de réticulation augmente logiquement avec le taux de charges en présence d'agents d'adhésion, voir figure III.6a. En l'absence d'agents d'adhésion,  $D_{rp} - D_{rl}$  est constante mais non nulle. Une part faible de la réticulation est donc due à un autre mécanisme, qui pourrait être l'action de l'agent D. Cependant, cette part ne dépend pas du taux de charges.

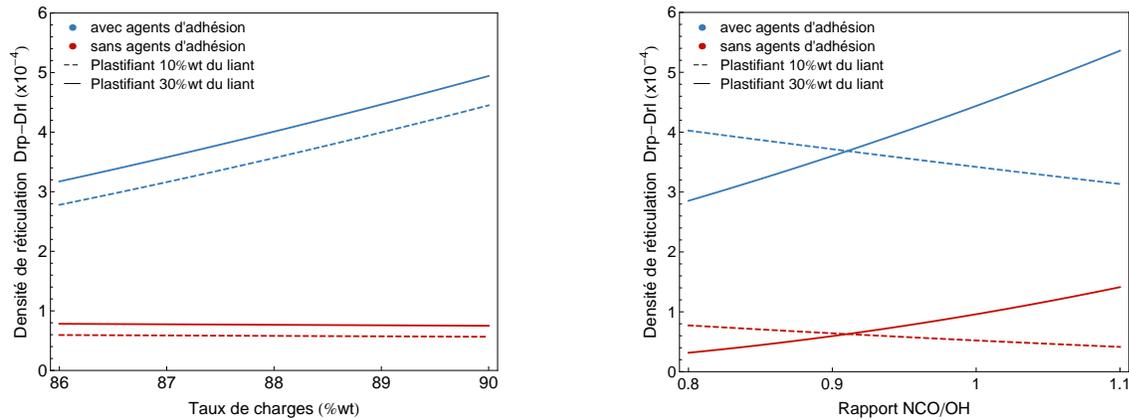
L'interaction taux de plastifiant - rapport NCO/OH n'influence pas la réticulation du liant (figure III.4b) mais intervient fortement dans la densité de réticulation  $D_{rp} - D_{rl}$ , voir figure III.6b. Le signe de l'influence du plastifiant dépend de la valeur du rapport NCO/OH.

Lorsque la quantité d'agents réticulants est insuffisante, l'augmentation de la quantité de plastifiant diminue la densité de réticulation due à l'adhésion sur les charges. Il semble que la réaction de l'agent M nécessite la combinaison avec l'agent D qui consomme des agents de liaison. Le plastifiant, en occupant l'espace dans la microstructure, pourrait rendre difficile la migration des isocyanates vers la surface des charges.

Lorsque les agents réticulants sont en nombre suffisant, l'augmentation du taux de plastifiant entraîne une augmentation de la densité de réticulation due à l'adhésion. Ceci pourrait être simplement dû au fait que le plastifiant limite la réticulation du liant en se plaçant entre les chaînes de polymère. La réticulation a alors lieu dans un réseau gonflé. Les agents réticulants, dont la quantité est importante, se concentrent autour des charges.

### Conclusion

La mesure de la température de transition vitreuse permet de définir une valeur de référence pour chaque matériau. L'écart maximal de  $7^\circ\text{C}$  entre les compositions implique

(a) Interaction taux de charges - taux de plastifiant,  $NCO/OH = 0.95$ 

(b) Interaction rapport NCO/OH - taux de plastifiant, taux de charges = 88%wt

Figure III.6 : Apport des agents d'adhésion à la densité de réticulation

que les comparaisons des comportements à température ambiante contiennent une erreur intrinsèque à la méthode expérimentale. De plus, le modèle du plan d'expérience est faiblement corrélé avec les résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie différentielle à balayage. Les valeurs directement issues de la mesure seront utilisées lorsqu'il sera nécessaire de comparer la température d'une non linéarité pour tous les matériaux, voir chapitre V section 3.

L'étude de la proportion de fraction soluble et de la répartition des masses molaires dans celle-ci est réalisée grâce à des mesures de gonflement à l'équilibre et de chromatographie par perméation de gel. Quelle que soit la valeur du rapport NCO/OH, une partie des macromolécules de PBHT reste soluble. De plus, lorsque ce rapport NCO/OH est très inférieur à la stœchiométrie, des portions de réseau apparaissent dans la fraction soluble. Elles ne sont donc plus reliées au réseau global et leur comportement précis durant la déformation mécanique reste incertain.

La densité de réticulation du réseau est caractérisée par une mesure classique de gonflement à l'équilibre. Une mesure identique après dissolution des charges a pour objectif de différencier la part de la densité de réticulation due aux charges de celle du réseau seul. Le taux de charges et le rapport NCO/OH ont une forte influence sur la densité de réticulation du réseau. Le taux de plastifiant paraît interagir avec les mécanismes d'adhésion liant-charges. Enfin, les mécanismes d'adhésion sur les charges réagissent avec les isocyanates et donc modifient la réaction de réticulation.

Enfin, la réticulation n'est pas le résultat direct de la quantité d'agents réticulants introduits. L'influence de tous les facteurs peut être observée sur les différentes densités de réticulation. Or le comportement mécanique est fortement dépendant de la réticulation du réseau, qui contrôle le nombre de chaînes participant à la déformation, voir chapitre V.

## 2 SIMULATION DE LA MICROSTRUCTURE

### 2.1 Objectifs

Des travaux antérieurs ont modélisé la microstructure du propergol ainsi que sa déformation et son endommagement par décohésion entre le liant et les charges (Funfschilling, 2007, Inglis et al., 2007, Matous et al., 2007, Touboul, 2007).

L'objectif de cette étude est d'observer la déformation de la microstructure hétérogène du propergol. Pour cela, il est nécessaire de modéliser le comportement de chacun des constituants, ici les charges et la matrice.

Le liant PBHT du propergol est faiblement réticulé. Lorsqu'il est séparé de la structure, il se présente sous la forme d'une pâte visqueuse, sur laquelle un essai mécanique n'a pas de sens. Il n'est donc pas possible de caractériser son comportement mécanique de façon à simuler directement la déformation de la microstructure. Cependant, le comportement des charges est connu et le comportement mécanique macroscopique du propergol peut être mesuré expérimentalement.

On se propose de représenter le propergol selon le schéma :

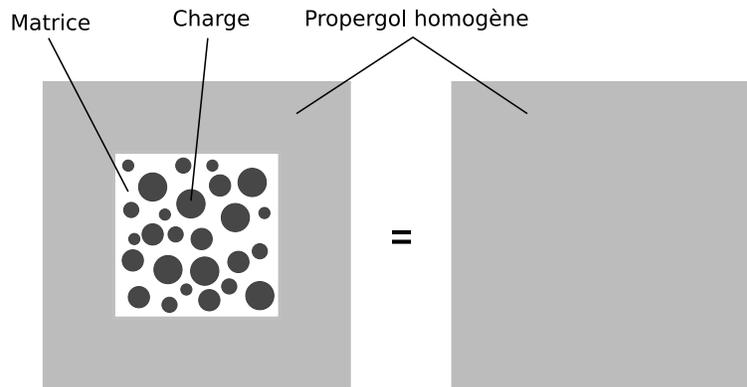


Figure III.7 : Assemblage et matériau homogène de référence

La problématique est la suivante : *quelles sont les propriétés que doit posséder le liant pour que le comportement de l'assemblage soit identique à celui du matériau homogène ?*

Cette représentation est généralement utilisée avec pour objectif de caractériser un matériau par homogénéisation (Böhm, 2004). Un volume élémentaire représentatif VER (Zaoui, 2001) est encastré dans un cadre de matériau homogène dont le comportement est inconnu. Les sollicitations sont alors appliquées sur l'assemblage et non directement sur la microstructure. Connaissant le comportement de chacune des phases du matériau, le principe de l'auto-cohérence est de déterminer par une méthode itérative les propriétés effectives du VER qui sont alors attribuées au matériau homogénéisé jusqu'à convergence du comportement de l'assemblage (Nemat-Nasser et Hori, 1993).

Dans cette étude, l'objectif n'est pas de déterminer le comportement du matériau homogénéisé qui a été mesuré expérimentalement mais de déterminer les propriétés d'un

des constituants de la microstructure : la matrice. Dans ce but, le modèle auto-cohérent est adapté à une approche de localisation.

Les données de départ, décrites section 2.2, sont :

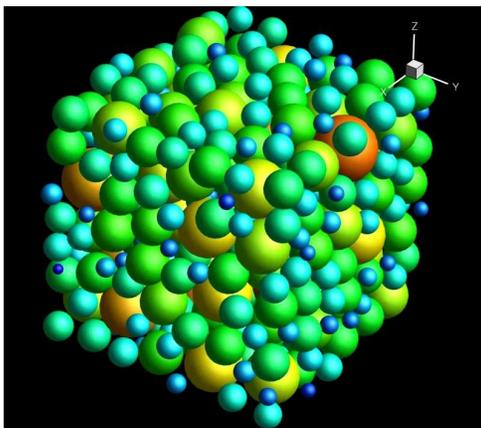
- le comportement macroscopique du propergol,
- la géométrie de la microstructure,
- les propriétés des charges,
- une loi de comportement de la matrice dans laquelle les paramètres sont à identifier.

La méthode employée afin de déterminer les propriétés de la matrice est décrite dans la section 2.3. Les résultats sont présentés dans les sections 2.4 et 2.5. Ce travail est par ailleurs décrit en détail par Treiber (2009).

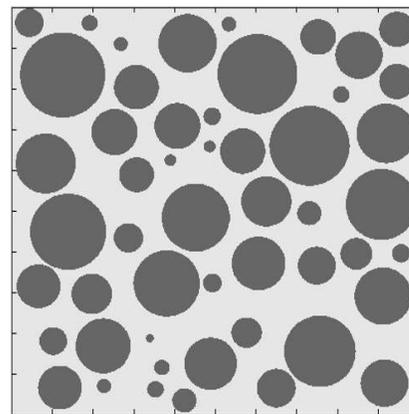
## 2.2 Caractéristiques du modèle

### Géométrie de la microstructure

La microstructure tridimensionnelle initiale (figure III.8a) a été créée par S. Gallier, SME-CRB, grâce à un algorithme de *random sequential addition* (Torquato, 2002). Les inclusions, dont la répartition des tailles est connue, sont introduites comme des sphères rigides dont l'intersection est nécessairement nulle. Cette microstructure simulée est comparée à des observations au microtomographe et est proche de la distribution spatiale de charges observée dans le matériau réel (Gallier et Hiernard, 2008). Aucune autre restriction n'est appliquée au positionnement des sphères dans la microstructure. Ainsi le volume créé n'est pas périodique et aucune distance minimale entre les inclusions n'est spécifiée. Bien que les inclusions puissent se toucher, aucun contact entre charges n'est constaté.



(a) Simulation tridimensionnelle de la répartition des charges créée par packing



(b) Microstructure bidimensionnelle

Figure III.8 : Géométrie de la microstructure étudiée

Afin de simplifier les calculs, l'étude se place en deux dimensions. Une coupe de cette microstructure est choisie de façon à obtenir une géométrie bidimensionnelle contenant des

charges et une matrice, voir figure III.8b. Seules les charges dont la taille est supérieure à  $50\mu m$  sont sélectionnées. Le taux de charges volumique se situe aux environs de 50%. La matrice de cette géométrie, constituée du liant et des charges de petite taille, est considérée homogène.

Dans la suite de cette étude, nous dénommerons :

- charges : les charges de taille supérieure à  $50\mu m$ ,
- matrice : le liant et les charges fines.

Deux raisons ont motivé le choix de n'étudier que les charges de taille supérieure à  $50\mu m$ . Tout d'abord, le choix du volume étudié est associé au choix de l'hétérogénéité supposée à l'origine des non linéarités des propriétés macroscopiques. Il a été montré que dans un composite contenant des charges de tailles variées, les interfaces entre matrice et particules de grande taille sont les plus sollicitées (Zhong et Knauss, 2000). Si les charges plus fines ont sans doute une influence sur le comportement, cet effet est fortement dépendant des champs de contraintes créés par les charges de taille plus importante dans la microstructure. Le comportement des charges fines dépend alors de leur position dans la géométrie. Il convient donc d'observer d'abord le comportement de la microstructure à une échelle supérieure.

De plus, l'étude simultanée de toutes les charges impliquerait une simulation sur différentes échelles. Un maillage très fin est nécessaire pour représenter les champs autour des charges fines, ce qui ne serait pas adapté à l'étude des charges de plus grande taille. Le choix d'une géométrie bidimensionnelle résulte donc de la nécessité de réduire les coûts de calculs et les difficultés techniques de maillage.

Le modèle bidimensionnel est en déformations planes. La suppression d'une dimension diminue nécessairement le taux de charges maximum observé. De plus, certaines non linéarités géométriques ne sont pas prises en compte.

En choisissant au hasard 15 plans dans le volume de la figure III.8a, des taux de charges volumiques entre 48.7 et 57.7% sont obtenus. Le choix de la microstructure implique donc une différence de taux de charges qui peut avoir de fortes conséquences sur le comportement. Trois microstructures sont étudiées.

### Comportement mécanique du propergol et de ses constituants

Comme l'indique la représentation de la microstructure de la figure III.8b, les constituants du propergol sont les charges et la matrice.

#### Propergol

Le propergol en petites déformations est considéré viscoélastique linéaire et son comportement est représenté par un modèle de Maxwell généralisé à  $n = 20$  branches, voir figure III.9. Les temps de relaxation  $\tau_i = E_i/\eta_i$  sont choisis entre  $10^{-11}s$  et  $10^8s$ . Les coefficients associés à chaque branche sont déterminés à partir d'essais de traction à différentes températures et vitesses de sollicitation (Poirey et Rousset, 2009).

#### Charges

Les charges de perchlorate d'ammonium sont supposées rigides par rapport à la matrice.

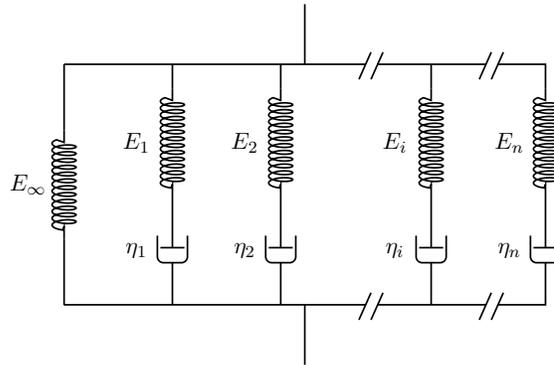


Figure III.9 : Modèle de Maxwell généralisé

### Matrice

Le liant étant très peu réticulé dans le matériau réel, son comportement mécanique ne peut être mesuré. Cependant, la modélisation du comportement d'un liant plus réticulé et donc solide grâce à un modèle de Maxwell (figure III.9) est connue (SME-CRB, 2010). Ces coefficients sont utilisés comme valeurs initiales de l'optimisation. Cela signifie que le comportement de la matrice constituée de liant peu réticulé et de charges fines est, en première approximation, assimilé à celui du liant pur réticulé.

L'échelle de temps des simulations se situant entre 1 et 15s, le comportement de la matrice est correctement représenté par trois branches dont les temps de relaxation  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  sont respectivement 0.1, 1.0 et 10.0 s. L'erreur engendrée par la limitation du nombre de branches considérées est environ 0.05% à  $t = 1s$  lors de la simulation de la relaxation du matériau.

Enfin la matrice est supposée quasi-incompressible. Son coefficient de Poisson est choisi entre  $\nu = 0.480$  et  $\nu = 0.498$ .

### Maillage de l'assemblage et de la référence

Une attention particulière a été portée sur le maillage de ces géométries. La géométrie complexe et à petite échelle de la microstructure nécessite un maillage sophistiqué pour obtenir des résultats robustes, voir figure III.10.

Le maillage doit répondre à un certain nombre de caractéristiques. Tout d'abord, il doit cartographier la géométrie réelle de façon satisfaisante. De plus, il doit être suffisamment fin pour représenter les variables de champ. Cependant, s'il est trop fin, les coûts de calculs seront trop importants.

De façon à réduire le nombre d'éléments, le maillage du cadre de propergol est grossier sur les bords extérieurs et est graduellement affiné pour rejoindre le maillage fin de la microstructure, voir figure III.11a. Cette variation de taille d'éléments est possible car les valeurs mesurées sont censées être constantes dans le cadre de matériau homogène.

La réponse de l'assemblage est comparée avec celle d'un modèle numérique de référence.

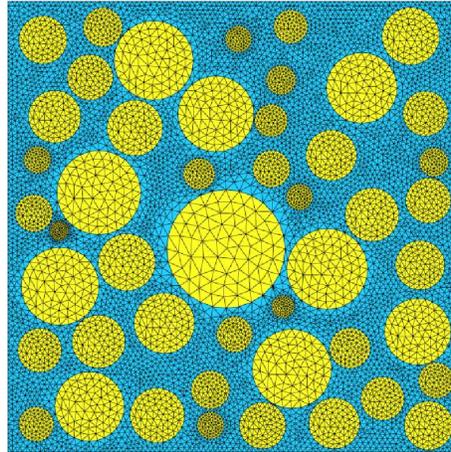


Figure III.10 : Maillage de la microstructure

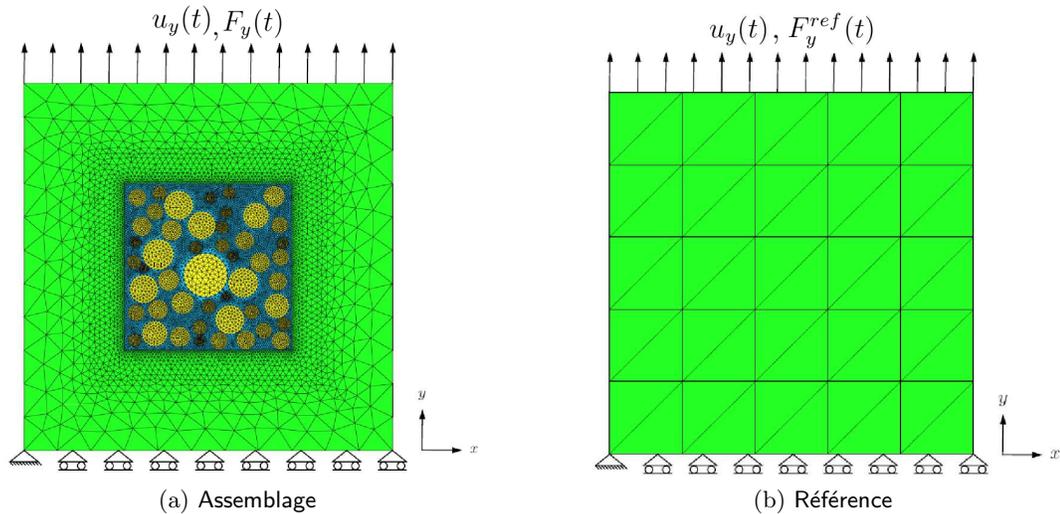


Figure III.11 : Maillages et conditions aux limites

La référence utilisée ici est une géométrie identique à celle de l'assemblage mais constituée de propergol homogène. L'essai étant homogène, la taille du maillage n'a pas d'influence sur le résultat et un maillage relativement grossier est donc utilisé, voir figure III.11b.

### 2.3 Identification des propriétés de la matrice : méthode

#### Chargement et fonction coût

Le comportement des charges et du propergol est maintenant supposé connu. De plus, les temps de relaxation  $\tau_i$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  de la matrice sont eux aussi fixés. Le but est donc de déterminer les modules  $E_\infty$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$ , qui permettent d'obtenir une réponse

identique pour l'assemblage et la référence.

L'assemblage et la référence sont soumis à un déplacement  $u_y(t)$  identique. Les temps  $t$  se répartissent entre 0 et 1 ou 15 s toutes les 0.01 s. Pour chaque valeur de déplacement, la réponse est calculée sous la forme d'une force résultante :

$$u_y(t) \rightarrow F_y(t).$$

Le déplacement est imposé au bord supérieur de la géométrie, voir figures III.11a et III.11b. Deux chargements sont testés,  $u_{y1}$  constant et  $u_{y2}$  sinusoïdal :

$$\begin{aligned} u_{y1}(t) &= U_0, \\ u_{y2}(t) &= U_0 + U_a \sin(\omega t). \end{aligned}$$

Les valeurs  $U_0$  et  $U_a$  sont choisies de façon à engendrer une déformation  $\varepsilon_0 = 0.5\%$  et une amplitude des oscillations de  $\varepsilon_a = 0.25\%$ . Dans le cas de  $u_{y2}$ , une oscillation harmonique de fréquence radiale  $\omega$  et d'amplitude  $U_a$  est donc superposée à un déplacement constant  $U_0$ . La valeur de la fréquence radiale est  $\omega = 31.42$ .

La force résultante  $F_y$  sur le côté supérieur du cadre entourant la microstructure fournit la valeur de la réponse. Il s'agit de la somme des forces aux noeuds du bord supérieur dans la direction  $y$ , voir figure III.11a. Différentes valeurs "réponse" du système auraient pûes être choisies. La force résultante est sélectionnée car elle est supposée être particulièrement dépendante des valeurs des paramètres matériaux recherchés. De plus ce calcul est simple et significatif, il permet donc une comparaison rapide entre différentes géométries. La réponse de la géométrie de référence  $F_y^{ref}$  est calculée et indique le comportement optimal de l'assemblage.

La différence entre l'assemblage et la référence est représentée par la fonction coût,

$$C(x_i) = \sum_{m=1}^M (F_y^{ref}(t_m) - F_y(x_i, t_m))^2.$$

Le but de l'optimisation est de trouver l'ensemble des paramètres  $x_i = [E_\infty, E_1, E_2, E_3]$  qui minimisent la fonction coût  $C(x_i)$ .

### Analyse d'un cas simple : essai de relaxation

Avant d'explicitier en détail la méthode d'identification sélectionnée, un cas simple d'optimisation des paramètres du matériau lors d'un essai classique de relaxation est analysé. Pour un matériau viscoélastique linéaire, le problème se limite à l'identification du module de relaxation puisque le chargement est constant. L'identification des paramètres du module instantané de relaxation (équation (III.4)) à partir d'une courbe  $E^{ref}(t)$ , obtenue expérimentalement ou grâce à un calcul de référence, est examinée.

$$E(t) = E_\infty + \sum_{i=1}^N E_i e^{(-t/\tau_i)} \quad (\text{III.4})$$

Une méthode pour identifier les paramètres  $E_\infty$  et  $E_i$  est d'évaluer la condition :

$$\sum_{m=1}^M \|E^{ref}(t_m) - E(t_m)\|^2$$

ou de façon équivalente

$$\begin{bmatrix} 1 & \exp(-t_1/\tau_1) & \cdots & \exp(-t_1/\tau_N) \\ 1 & \exp(-t_2/\tau_1) & \cdots & \exp(-t_2/\tau_N) \\ & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \exp(-t_M/\tau_1) & \cdots & \exp(-t_M/\tau_N) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_\infty \\ E_1 \\ \vdots \\ E_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E^{ref}(t_1) \\ E^{ref}(t_2) \\ \vdots \\ E^{ref}(t_M) \end{bmatrix}$$

que l'on note

$$[R][E] = [E^{ref}(t)].$$

L'équation admet toujours une solution au sens des moindres carrés, c'est-à-dire une quasi-solution :

$$[E] = ([R]^T[R])^{-1}[R]^T \cdot [E^{ref}(t)]$$

Ce système est souvent mal conditionné. Cela signifie qu'une petite erreur des mesures  $[E^{ref}(t)]$  peut engendrer une erreur importante sur la solution  $[E]$ . Une mesure fiable de cette propriété est donnée par le conditionnement de  $[R]$ . Le nombre de conditionnement d'une matrice correspond au rapport entre les valeurs propres maximale et minimale. Si le nombre de conditionnement est grand, une petite erreur sur  $[E^{ref}(t)]$  a une influence considérable sur la valeur de  $[E]$  obtenue. Réciproquement, si le nombre de conditionnement est faible, l'erreur sur  $[E]$  ne sera pas beaucoup plus importante que l'erreur sur  $[E^{ref}(t)]$ .

Lorsque  $t_m \in [0, 1]$  soit  $M = 100$ , le nombre de conditionnement de la matrice  $[R]$  est environ  $10^3$ . Cette valeur est très importante et explique les erreurs observées sur les paramètres  $[E]$  obtenus. L'"erreur" sur  $[E^{ref}(t)]$  dans les tests réalisés correspond au fait que le comportement de l'assemblage ne peut pas être parfaitement représenté par une fonction de relaxation telle que celle de l'équation (III.4). On remarque que si l'on suppose  $E_\infty$  connu, la première colonne de  $[R]$  est éliminée et la matrice est mieux conditionnée. Son nombre de conditionnement est environ 14.5.

En conclusion, ceci implique une forte amélioration du procédé d'identification lorsque la valeur de  $E_\infty$  est fournie. Muni de cette information, plusieurs méthodes d'optimisation sont proposées et comparées.

### Méthode d'identification

Le processus d'optimisation est schématisé sur la figure III.12. Un algorithme non linéaire itératif d'optimisation est employé dans le logiciel Matlab<sup>®</sup>. Plus spécifiquement, un algorithme standard de Levenberg-Marquardt est utilisé, dans lequel  $\partial C/\partial x_i$  est déterminée par différence finie (Press et al., 2007).

A chaque itération de l'algorithme, un nouveau jeu de paramètres est proposé et la réponse de l'assemblage est calculée dans Abaqus<sup>®</sup> par éléments finis. Au point optimal  $x_i^{opt}$ , la différence entre la réponse de l'assemblage et la référence est inférieure à une tolérance choisie.

Dans le cas du chargement constant, deux durées de mesure ont été choisies, 1s et 15s. La courbe de relaxation est enregistrée pour toute la durée du test à une résolution de 0.01s. Un essai plus long est censé permettre une identification plus rapide et plus précise du module  $E_\infty$  puisque la fonction de relaxation tend vers  $E_\infty$  aux temps longs. Les résultats obtenus sont comparés pour ces deux essais intitulés 1s et 15s.

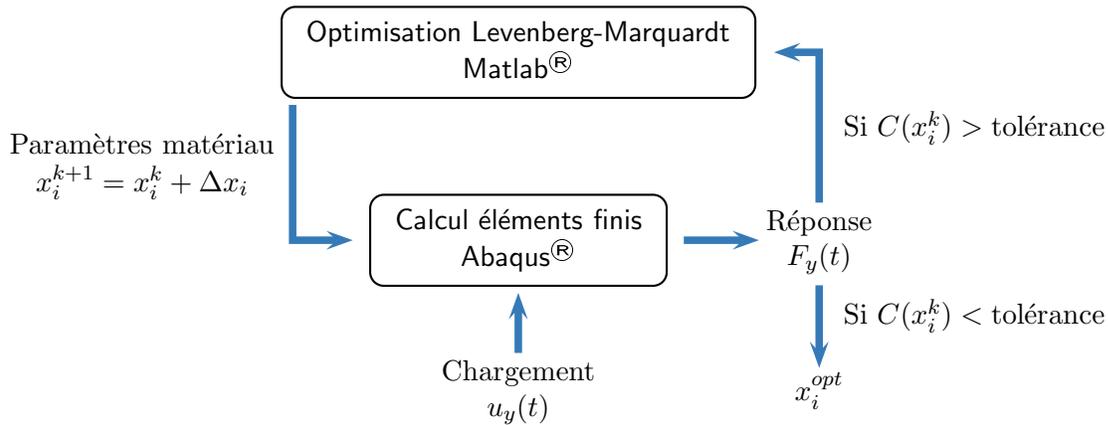


Figure III.12 : Schéma du fonctionnement de l'optimisation

Une approche plus spécifique d'identification des paramètres est ensuite utilisée, intitulée "optimisation par étapes". En effet, le nombre de conditionnement de la matrice d'optimisation est de  $10^3$  lorsque le module  $E_\infty$  est inconnu et de 14.5 dans le cas contraire, voir section 2.3. Or, un nombre de conditionnement faible est nécessaire pour une optimisation efficace. Par conséquent, il a été choisi d'identifier séparément le module  $E_\infty$  afin de faciliter l'identification des autres paramètres.

Le module  $E_\infty$  est donc déterminé préalablement grâce à un calcul élastique simulant le comportement viscoélastique à  $t \rightarrow \infty$ . Dans une deuxième étape, ce module est introduit dans le modèle et les paramètres  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  sont identifiés.

Seuls des tests d'une durée de 1s ont été réalisés dans la cas du chargement sinusoïdal pour limiter le coût numérique de l'étude.

Les résultats obtenus avec ces méthodes sont présentés dans les sections suivantes. D'une part, les paramètres matériau optimisés pour différents chargements permettent d'analyser le procédé d'identification. D'autre part, ces paramètres sont utilisés afin d'observer les champs de contrainte et de déformation du propegol.

## 2.4 Propriétés de la matrice

### Chargement constant

La figure III.13 représente les valeurs initiale, de référence et optimisée de la force résultante. L'erreur relative moyenne entre l'assemblage et la référence est de 0.4%, ce qui est très satisfaisant.

Les valeurs obtenues pour les paramètres du comportement de la matrice  $E_i^m$  sont indiquées dans le tableau III.2 en pourcentage du module du propegol homogène  $E_i^p$  dans un modèle de Maxwell similaire. Comme attendu, ces valeurs étant très inférieures à 100%, la matrice est significativement moins rigide que le propegol, malgré la présence des charges fines.

Il a été montré que le taux de charges varie de façon conséquente suivant la microstructure

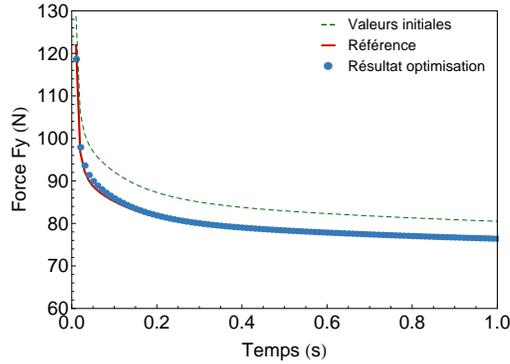


Figure III.13 : Optimisation de la force résultante pour un chargement constant

choisie, voir section 2.2. L'évolution des paramètres en fonction de la microstructure est donc logique. En théorie, ce modèle est supposé avoir un comportement macroscopique indépendant de la géométrie de la microstructure et les coefficients devraient idéalement être égaux ou très proches. La microstructure n'est donc pas *représentative* du comportement, ce qui était attendu.

Enfin, les paramètres varient aussi en fonction de la durée de la mesure et de la méthode employée. Les valeurs de  $E_\infty$  et  $E_1$  restent similaires pendant que les modules  $E_2$  évoluent considérablement. Les valeurs de  $E_3$  changent d'ordre de grandeur, par conséquent on peut supposer que ce paramètre n'est pas significatif d'un point de vue statistique.

Les résultats mettent en évidence la difficulté d'identification des paramètres avec cette méthode. Malgré la concordance entre la courbe de relaxation obtenue et la référence (erreur moyenne = 0.4%), l'intervalle de confiance des paramètres est important.

### Chargement sinusoïdal

La figure III.14 représente les valeurs initiale, de référence et optimisée de la force résultante. L'erreur relative moyenne entre l'assemblage et la référence est de 0.9%.

Les paramètres du comportement de la matrice sont présentés dans le tableau III.3. Ces paramètres ne devraient pas différer de ceux obtenus pour d'autres conditions de chargement, ce qui est cependant le cas. Bien que les coefficients  $E_\infty$  et  $E_1$  soient similaires, des différences entre les géométries sont observées. Enfin, l'optimisation n'est ni plus aisée ni plus rapide avec ce type de chargement qui met pourtant en évidence le comportement en relaxation et le comportement sous chargement sinusoïdal dans un même calcul.

### Difficultés d'identification

Dans ce travail, l'algorithme parvient à une solution après 10 à 15 itérations. Le coût en temps de calcul est non négligeable. De plus, la convergence dépend fortement des valeurs de départ et des paramètres de l'optimisation (pas d'itération, tolérance). La figure III.15 montre que la fonction coût présente en effet une vallée. Pour une valeur optimale de  $E_\infty$ , l'influence de  $E_2$  est limitée et donc plusieurs solutions peuvent exister.

Essai	Microstructure	$\frac{E_{\infty}^m}{E_{\infty}^p}$	$\frac{E_1^m}{E_1^p}$	$\frac{E_2^m}{E_2^p}$	$\frac{E_3^m}{E_3^p}$
1s	1	3.16 %	9.01 %	5.51 %	37.12 %
	2	7.23 %	14.99 %	2.63 %	44.12 %
	3	6.78 %	13.61 %	4.77 %	47.49 %
15s	1	4.35 %	8.85 %	1.29 %	15.21 %
	2	7.59 %	14.43 %	4.51 %	16.69 %
	3	7.32 %	14.42 %	4.30 %	18.00 %
Optimisation par étapes	1	4.44 %	9.00 %	0.94 %	13.47 %
	2	7.66 %	15.91 %	0.83 %	25.48 %
	3	7.40 %	15.22 %	1.16 %	23.54 %

Table III.2 : Coefficients du modèle de Maxwell de la matrice obtenus pour un chargement constant ( $m =$  matrice,  $p =$  propergol)

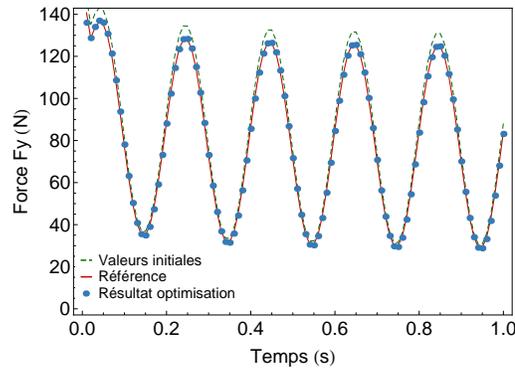


Figure III.14 : Optimisation de la force résultante durant un essai cyclique

L'analyse des sensibilités indique qu'une variation de 10% de la valeur de chaque paramètre n'entraîne qu'une variation de 0.2 à 2% de la fonction coût, selon les paramètres. Ceci est le résultat du mauvais conditionnement de l'optimisation, voir section 2.3. Ces considérations impliquent que le minimum obtenu par l'algorithme peut être un minimum local. Les résultats doivent donc être examinés avec précaution.

## 2.5 Champ de contrainte hétérogène dans la microstructure

Une fois les paramètres de la matrice déterminés, le comportement de l'assemblage est simulé et les résultats sont examinés. Cette simulation a deux objectifs : le premier est de vérifier que le modèle est valide d'un point de vue physique et le second est d'observer le

Essai	Microstructure	$\frac{E_{\infty}^m}{E_{\infty}^p}$	$\frac{E_1^m}{E_1^p}$	$\frac{E_2^m}{E_2^p}$	$\frac{E_3^m}{E_3^p}$
1s	1	3.23 %	7.54 %	4.02 %	38.75 %
	2	7.28 %	14.43 %	1.00 %	44.93 %
	3	7.05 %	14.07 %	1.93 %	39.32 %

Table III.3 : Coefficients du modèle de Maxwell de la matrice obtenus par optimisation pour un chargement sinusoïdal ( $m =$  matrice,  $p =$  propergol)

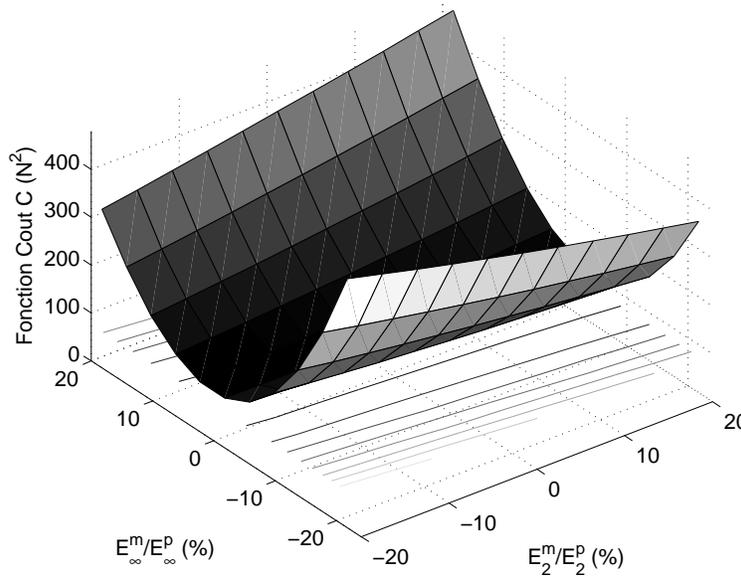


Figure III.15 : Représentation de la fonction coût en fonction de  $E_{\infty}$  et  $E_2$

comportement de la microstructure lorsqu'une déformation est imposée.

La figure III.16 représente les contraintes  $\sigma_{yy}$  dans l'ensemble de la géométrie et dans la microstructure isolée. Cette figure correspond au dernier pas de relaxation. Bien que les valeurs de la contrainte évoluent au cours du calcul, sa distribution dans la microstructure reste semblable tout au long de la relaxation.

Aucun effet d'étranglement ou de boursoufflure n'est observé. Macroscopiquement, le modèle se déforme presque comme un milieu homogène, voir figure III.16a. De plus, l'auto-cohérence peut être observée dans la relative homogénéité de la distribution des contraintes dans le matériau homogène du cadre. Les contraintes dans le cadre se situent entre  $15\text{KPa}$  et  $30\text{KPa}$  alors que les contraintes dans la microstructure présentent une plus grande plage de valeurs, de  $-14\text{KPa}$  à  $40\text{KPa}$ .

La qualité du maillage après déformation doit aussi être vérifiée. La figure III.16b montre que le maillage est déformé. Cependant, tous les éléments triangulaires gardent leur forme originelle et ne se superposent pas. La conservation du maillage constitue une autre preuve

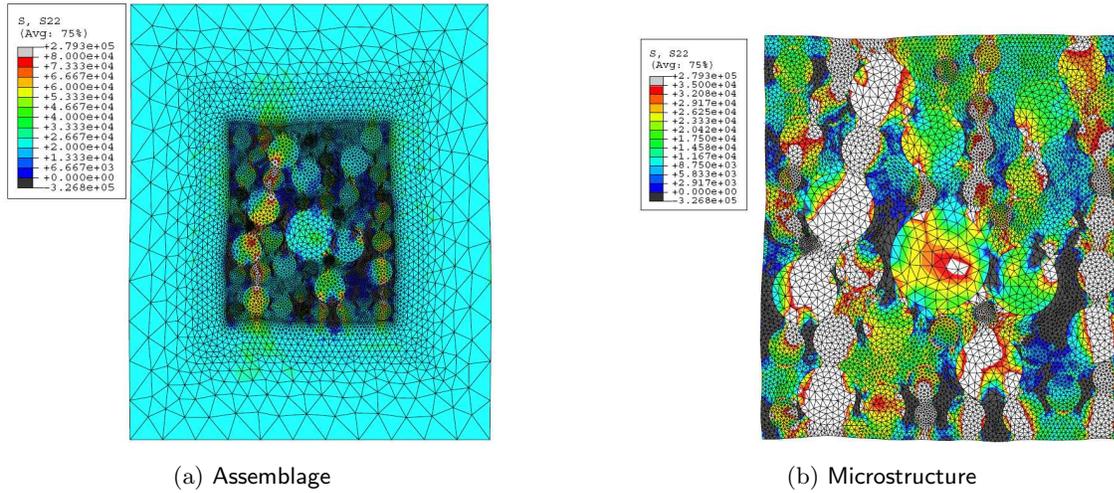


Figure III.16 : Champ de contrainte  $\sigma_{yy}$  pour une déformation  $\varepsilon_{yy} = 1\%$

de la qualité de la méthode et des résultats obtenus.

L'observation de la microstructure déformée fournit des informations intéressantes du point de vue des mécanismes de déformation locaux dans le propergol. La contrainte est transmise principalement de charge en charge, créant ainsi des “bandes de transmission” qui évoluent au cours de la déformation. Ces bandes peuvent être observées sur la figure III.17.

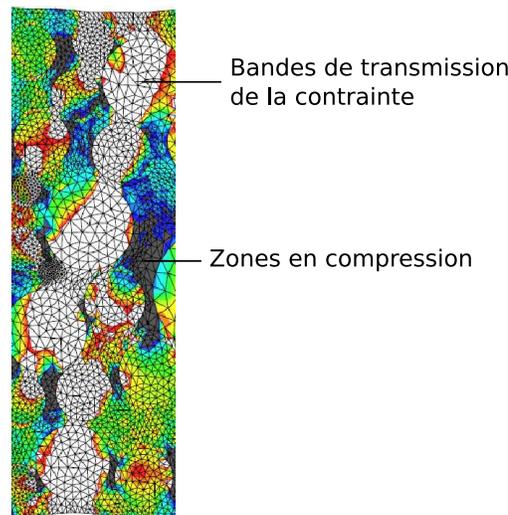


Figure III.17 : Bande de transmission dans la microstructure déformée

A l'intérieur de ces bandes, la contrainte est généralement supérieure à celle du matériau environnant et est souvent supérieure à  $35\text{KPa}$  (zone gris clair). L'aire des éléments dont la contrainte est supérieure à  $35\text{KPa}$  est d'environ 15% de la matrice, voir figure III.18a. Une

très faible fraction du polymère fournit donc une grande partie de la réponse.

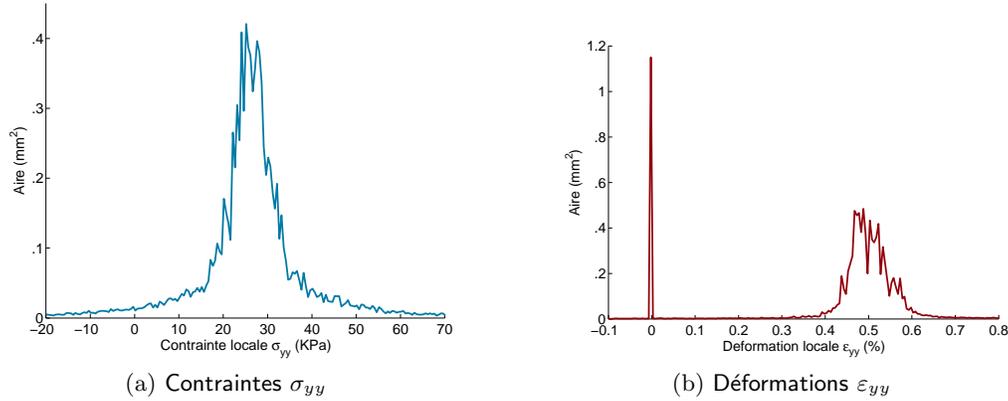


Figure III.18 : Analyse quantitative des champs dans la microstructure 3 pour une déformation imposée de 0.5%

De plus, les mouvements des charges dans ces bandes ont tendance à pousser sur les côtés d'autres charges qui créent alors des zones en compression dans le liant (zone gris foncé), voir figure III.17. Cet effet est d'autant plus important que les charges déplacées sont de grande taille. Entre 5 et 6% de la matrice subit une contrainte négative dans la direction de la sollicitation, voir figure III.18a. Ceci est un effet de l'encombrement créé par les charges.

Enfin, si les contraintes se répartissent autour d'une valeur centrale, deux valeurs de déformation apparaissent et semblent indiquer deux comportements en fonction de la position des éléments dans la matrice. En effet, entre 12.6 et 13.7% de la matrice subit une déformation  $\epsilon_{yy}$  quasi-nulle (figure III.18b) alors que la déformation dans le reste de la matrice se situe autour de la déformation macroscopique imposée. Il est supposé que ces éléments ne participent pas à la déformation dans la direction du chargement et correspondent à du polymère "entravé".

## Conclusion

Une microstructure simplifiée a été créée et analysée sous différentes sollicitations. Les paramètres matériaux de la phase de la microstructure constituée du liant et des charges fines ont été déterminés par optimisation. La méthode numérique utilisée permet d'accéder aux propriétés mécaniques de certaines phases de la microstructure in situ, ce qui est impossible expérimentalement. L'identification nécessite cependant de choisir avec attention l'algorithme d'optimisation ainsi que les valeurs du pas d'itération et de la tolérance.

Grâce aux valeurs obtenues, la microstructure déformée a été étudiée. Les paramètres obtenus pour la matrice sont significativement inférieurs à ceux du propergol. Le liant homogénéisé avec les particules fines présente un module très faible. L'encombrement créé par les charges dans la microstructure a donc une influence prépondérante sur le comportement macroscopique.

L'observation des déformations dans la microstructure apporte des informations sur les mécanismes locaux de déformation. La contrainte est principalement transmise par les charges. Les "bandes de transmission" de la contrainte sont caractérisées par des valeurs de contrainte très importantes dans la direction du chargement et représentent environ 15% de la matrice.

De plus, l'existence de zones dans lesquelles la déformation  $\varepsilon_{yy}$  est quasi-nulle est montrée. Une partie du liant (entre 12 et 14%) ne participe donc pas à la déformation dans la direction du déplacement imposé. Cette phase de polymère entravé constitue une des particularités des élastomères chargés.

### 3 CONCLUSION

Ce chapitre fournit deux informations essentielles pour lier le comportement mécanique macroscopique aux micromécanismes de déformations. Tout d'abord, la caractérisation de l'ensemble des compositions du plan d'expérience établit des bases solides pour l'interprétation des résultats expérimentaux, particulièrement lors des mesures de relaxation en résonance magnétique nucléaire au chapitre IV. Cependant, ces techniques expérimentales présentent certaines limites. Il est par exemple difficile de dissocier l'effet sur les densités de réticulation de la réaction chimique PBHT-diisocyanate et de l'adhésion liant-charge.

Ensuite, l'étude numérique à l'échelle des particules de taille importante permet d'observer la déformation de la microstructure et donc la répartition des contraintes et des déformations dans celle-ci. Cette hétérogénéité des contraintes dans la microstructure apporte des éléments pour expliquer les fortes variations observées dans les mesures.

L'étude numérique a aussi permis de tester une méthode de localisation sur ces matériaux fortement chargés. Les résultats, bien que cohérents, pourraient être améliorés. Dans un premier temps, partant de l'expression des modules viscoélastiques sous la forme  $E(t) = E_\infty + \sum_i E_i e^{-(t/\tau_i)}$ , le module tangent à un instant donné peut être estimé en utilisant un calcul d'homogénéisation. Ceci permettrait de mieux définir les limites de validité de la méthode et pourrait améliorer l'identification des paramètres de la matrice en s'affranchissant de l'influence du temps.

Enfin, il est nécessaire d'utiliser des moyens d'observations in situ tels que le microscope électronique à balayage et le microtomographe afin de mieux caractériser la microstructure à différentes échelles. Cela permettrait de plus de comparer des mesures de champs à la simulation de la microstructure déformée. Cependant, les propriétés énergétiques du matériau rendent difficile la mise en œuvre de ce type de méthodes.



## Chapitre IV

# Relaxation en résonance magnétique nucléaire

La relaxation en résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'accéder directement aux propriétés d'un matériau à l'échelle atomique. Dans le cas des élastomères chargés, des études bien établies (Litvinov, 2002) ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs temps de relaxation, et donc de différentes phases distinctes par la mobilité de leurs segments. Cette variation de mobilité est due à trois facteurs :

1. l'hétérogénéité chimique du réseau de polymère : distribution des masses molaires, distribution des ponts de réticulation, molécules libres et défauts du réseau.
2. l'hétérogénéité morphologique : distribution spatiale des charges et formation d'un réseau physique élastomère/charges, notamment grâce à une interface liant/charges.
3. l'hétérogénéité spatiale : répartition hétérogène des composants chimiques et de la réticulation sur le volume de l'échantillon.

Dans ce chapitre, on explore l'application de la mesure de RMN aux propegols en fonction des caractéristiques spécifiques de ces matériaux. On s'intéresse plus précisément aux hétérogénéités chimiques du réseau et de la fraction soluble. De plus, un point important a été donné à l'étude de l'effet de la déformation sur les temps de relaxation.

Un temps de relaxation caractéristique est obtenu pour chaque phase de la microstructure suivant la mobilité de ses segments. L'objectif est de différencier l'évolution de ces phases avec la déformation. Finalement, des liens avec les micromécanismes de déformation sont proposés.

## 1 ETAT DE L'ART ET ANALYSE DES ÉLASTOMÈRES

Le magnétisme nucléaire est un phénomène quantique lié au spin des noyaux. La résonance magnétique nucléaire (RMN) ne s'applique donc qu'aux particules ou ensemble de particules dont le spin nucléaire est non nul. La RMN est une technique spectroscopique qui consiste à détecter les variations de la magnétisation des noyaux atomiques d'un matériau placé dans un champ magnétique statique fort sous l'action d'une onde électromagnétique excitatrice. La magnétisation d'un matériau et son comportement dans un champ magnétique extérieur sont décrits dans l'annexe B.

La méthode employée ici est dite "pulse RMN" ou technique de la "précession libre" car elle fait appel à de courtes impulsions d'onde magnétique. Le système de spins des noyaux est observé après l'impulsion. Ces mesures sont fortement influencées par la relaxation des spins du système. Les temps de relaxation fournissent des informations sur les échanges chimiques, les changements conformationnels dans les macromolécules, les liaisons entre petites molécules et polymères ou la diffusion moléculaire.

L'origine de la relaxation et la définition des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sont rappelés dans l'annexe B. L'étude bibliographique se concentre uniquement sur la mesure du temps de relaxation transversal  $T_2$  et sur son interprétation. Des descriptions plus détaillées de la technique de résonance magnétique nucléaire par impulsion et de la mesure de relaxation par RMN sont disponibles dans les ouvrages de Farrar et Becker (1971) ou de Poole et Farach (1971).

### 1.1 Principe de la mesure des temps de relaxation $T_2$

Cet essai a pour but d'observer le comportement d'un système de spins soumis à une ou plusieurs impulsions. Il est supposé que l'onde transmise est allumée ou éteinte de façon si rapide que l'enveloppe de l'impulsion a la forme d'un échelon rectangulaire, comme représenté sur la figure IV.1a.

De plus, le temps pendant lequel est appliquée l'impulsion est très court par rapport aux temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . Par conséquent, il est supposé qu'aucune relaxation n'a lieu pendant l'impulsion. Seul le signal de retour à l'équilibre après l'impulsion est enregistré. Ce signal est dénommé *Free Induction Decay* (FID).

#### Le mouvement de précession libre (Free Induction Decay)

L'évolution des spins du matériau en fonction d'une impulsion est représentée et discutée dans un plan fixe ( $xyz$ ) qui en réalité est un plan ( $x'y'z'$ ) tournant avec l'onde magnétique  $\mathbf{H}_1$ . Ces considérations sont explicitées plus en détail dans l'annexe B.

Supposons une impulsion  $\mathbf{H}_1$  appliquée le long de  $x$  dans le plan tournant, voir figure IV.1a. La même bobine, ici le long de l'axe  $x$ , est généralement utilisée pour émettre l'impulsion et mesurer le signal. La magnétisation  $\mathbf{M}$  effectue une rotation selon l'axe  $x$  d'un angle proportionnel à la durée de l'impulsion. Si l'impulsion est de  $90^\circ$ ,  $\mathbf{M}$  s'aligne le long de l'axe  $y$  comme indiqué sur la figure IV.1b.

Les oscillations de magnétisation décroissantes mesurées correspondent au signal FID. Le

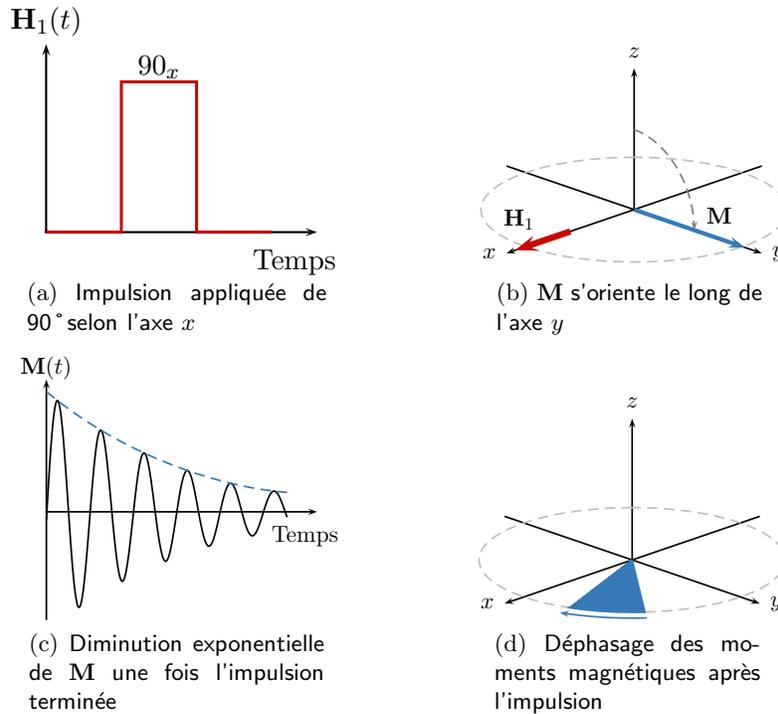


Figure IV.1 : Principe de la mesure d'un signal FID, si  $T_2 \ll T_1$

signal diminue exponentiellement et la forme de la magnétisation mesurée est présentée sur la figure IV.1c. Deux facteurs sont à l'origine de cette diminution. Le premier est la relaxation transverse qui est l'objectif de la mesure. Chaque proton du matériau possède son propre temps de relaxation caractéristique  $T_2$  en raison de l'influence de son environnement proche.

Le deuxième facteur est la contribution des inhomogénéités de champ. Les protons du matériau ne perçoivent pas le même champ magnétique suivant leur localisation dans l'échantillon. Ils précessent donc à des fréquences différentes et se trouvent alors rapidement en déphasage les uns par rapport aux autres (figure IV.1d). L'amplitude de la magnétisation mesurée sur l'axe  $x$  diminue.

### Le temps de relaxation $T_2$ et la séquence CPMG

Dans un champ homogène parfait, la constante de temps de la diminution du signal FID est  $T_2$ . En réalité, le signal diminue dans un temps  $T_2^*$  qui est souvent déterminé par les inhomogénéités du champ  $\mathbf{H}_0$ . Le temps  $T_2^*$  est déterminé par l'équation

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta \mathbf{H}_0}{2}.$$

La contribution des inhomogénéités du champ  $\mathbf{H}_0$  sur le FID est non négligeable et, par conséquent,  $T_2^*$  n'est pas assimilable à  $T_2$ . Une méthode pour contourner ce problème a été proposée par Hahn et est intitulée *spin-echo method* (Hahn, 1950). Le principe est d'utiliser des impulsions dans les différents plans afin de focaliser la magnétisation dans une direction

donnée à un temps donné, ce qui permet d'isoler la mesure de relaxation de l'influence des inhomogénéités de champ.

Pour mesurer le temps de relaxation transverse, une séquence CPMG (Carr et Purcell, 1954, Meiboom et Gill, 1958) est utilisée (figure IV.2) et explicitée en détail sur la figure IV.3.

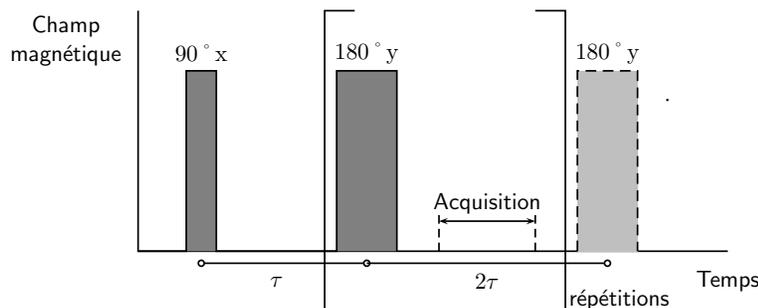


Figure IV.2 : Représentation de la séquence CPMG

L'application d'une impulsion de  $90^\circ$  selon  $x$  place l'ensemble des spins en phase sur l'axe  $y$  (a). Au cours du temps  $\tau$ , les spins se déphasent les uns par rapport aux autres (b) et la magnétisation diminue avec la constante de temps  $T_2^*$ . L'impulsion de  $180^\circ$  selon  $y$  entraîne une rotation des spins autour de l'axe  $y$  (c). Les spins, qui tournent toujours dans le même sens, se rephasent donc dans le même temps  $\tau$  (d). Lorsque l'ensemble des spins est rephasé, l'écho est au maximum, la mesure est réalisée (e). ensuite, les spins se déphasent de nouveau (f) et la même procédure est répétée à partir de (b) de façon à mesurer le second écho.

Cette procédure permet de s'affranchir des inhomogénéités de champ puisque les spins sont rephasés entre chaque impulsion. En l'absence de relaxation transverse, l'amplitude de l'écho serait donc la même à chaque mesure (e). Cependant le processus de relaxation implique que la magnétisation de chaque spin diminue avec une constante de temps  $T_2$  entre les impulsions. C'est cette diminution qui est mesurée et qui permet d'obtenir la distribution de temps  $T_2$  du système.

Pour des matériaux hétérogènes contenant des fractions peu mobiles et hautement mobiles, deux séquences différentes sont utilisées pour déterminer les temps de relaxation de chaque phase. Une séquence spécifique FID est employée pour les temps inférieurs à  $100\mu s$  (Litvinov et Steeman, 1999). Une séquence classique Hahn-echo ou CPMG est utilisée pour mesurer la relaxation de la région la plus mobile. Cette séparation de la mesure est nécessaire car, suivant la précision de l'appareil utilisé, un temps mort se situe entre l'impulsion ou la série d'impulsions et l'acquisition. Or ce délai peut être supérieur aux temps de relaxation les plus courts. Par exemple, dans un élastomère chargé au noir de carbone, les temps de relaxation de la phase de polymère située à la surface des charges sont inférieurs à  $50\mu s$ . Par conséquent, ces deux séquences sont complémentaires, chacune possédant une "fenêtre" de mesure spécifique. L'étude expérimentale de la relaxation du propergol n'a été réalisée qu'à partir de la réponse à une séquence CPMG. Ceci implique notamment que la relaxation de certains protons comme, par exemple, les protons des charges solides, ne sont pas mesurés par cette séquence.

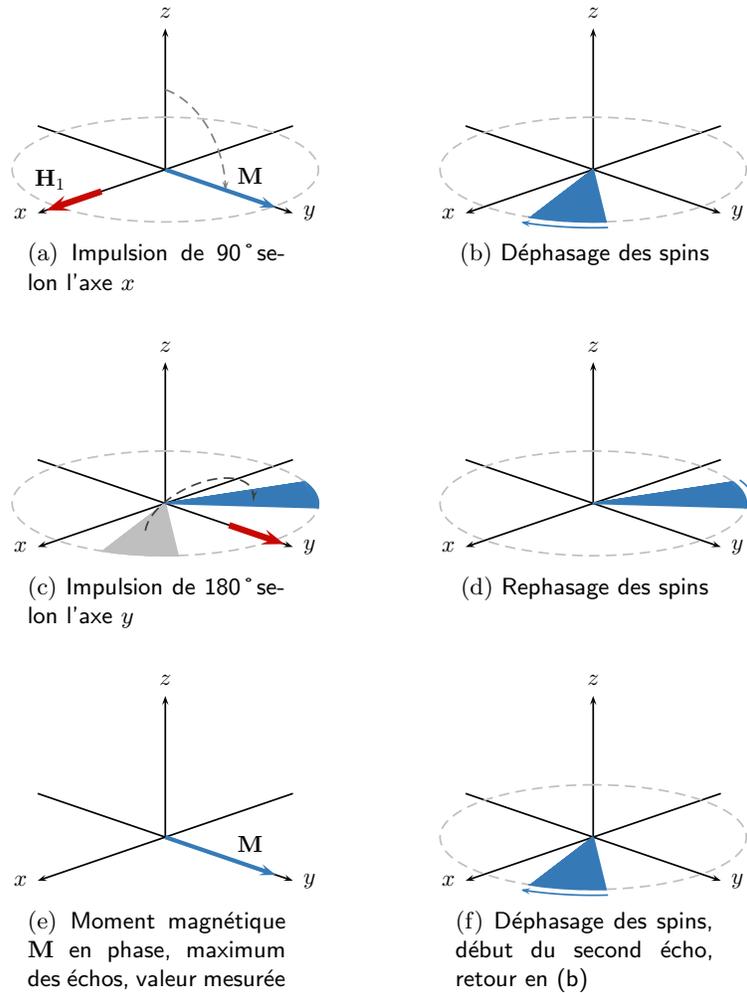


Figure IV.3 : Evolution de la magnétisation pendant une séquence CPMG

## 1.2 Mécanismes de relaxation magnétique et mobilité

Afin de comprendre les liens entre la relaxation magnétique et la mobilité des segments de molécules, il est nécessaire de comprendre comment un système de spins atteint l'équilibre avec son environnement ainsi que la façon dont les mouvements moléculaires participent à la relaxation nucléaire.

### Impulsion magnétique et fréquence de mouvements

Les fréquences de mouvements moléculaires dans un échantillon s'étalent sur une plage importante. A un temps donné, certaines molécules ont des mouvements relativement lents pendant que d'autres changent de position très rapidement. Une autre façon d'observer ces mouvements moléculaires est de considérer le temps pendant lequel un atome reste à la même position. En moyenne dans un liquide non visqueux, un atome reste à une position donnée

pendant  $10^{-12}$  s. Son mouvement a alors des composantes en fréquence de 0 à  $10^{12}$  Hz.

Cette situation est très similaire à celle impliquant une impulsion. Lorsqu'une onde de fréquence  $f_c$  est appliquée pendant un temps  $\eta s$ , une réponse est obtenue à la fréquence  $f_c$  mais aussi sur toute la plage  $(f_c \pm \eta^{-1}) Hz$ . Par conséquent, plus une impulsion est courte, plus la plage de mouvements sollicités est importante.

Ainsi, lorsque les segments de molécules sont peu mobiles, le temps moyen entre deux collisions moléculaires  $\tau_c$  est très court. Les mouvements moléculaires sont rapides et les protons perdent leur cohérence de phase rapidement. Le temps de relaxation  $T_2$  est alors très court. Par opposition, les segments très mobiles ont des temps de relaxation plus élevés.

### Influence de l'environnement sur la relaxation d'un spin

La sensibilité de la mesure des temps de relaxation  $T_2$  aux hétérogénéités à l'échelle moléculaire est due à l'origine locale de la relaxation, dominée par l'environnement proche du proton, dont notamment l'interaction avec les protons de la même chaîne (Litvinov et Steeman, 1999).

Lorsque les molécules évoluent dans l'espace, elles déplacent les spins qu'elles portent. Ces mouvements des moments magnétiques nucléaires engendrent des champs magnétiques fluctuants. Ces champs magnétiques microscopiques se comportent comme le champ  $\mathbf{H}_1$  d'un appareil de RMN, voir annexe B. L'interaction des champs magnétiques microscopiques avec  $\mathbf{M}$  perturbe son équilibre mais fournit aussi des mécanismes de relaxation.

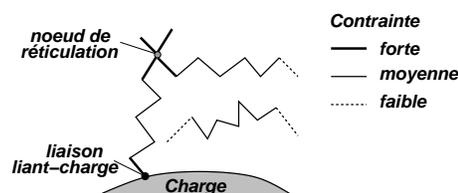


Figure IV.4 : Contraintes hétérogènes sur les segments de polymère

Si les protons évoluaient tous dans le même environnement et avec les mêmes contraintes, un temps de relaxation unique et relativement homogène serait observé. Un temps unique est par exemple observé lors de l'étude d'une solution de molécules de PBHT, voir figure IV.13. Lorsque la structure est fortement hétérogène, chaque fragment de chaîne ne subit pas les mêmes contraintes, comme indiqué sur le schéma IV.4, et les champs magnétiques fluctuants créés par les mouvements de molécules voisines impliquent que le champ perçu par chaque proton n'est pas identique. Ces protons n'ont alors pas le même temps de relaxation.

### Décomposition

Afin de préciser l'étude de la structure, le modèle de la sous-molécule peut être utilisé (Cohen-Addad et Dupeyre, 1983, Cohen-Addad et Guillermo, 1984). La sous-molécule est définie comme un espace dans lequel un segment de chaîne est temporairement confiné. L'échelle de temps de la mesure de RMN est inférieure au temps nécessaire à la molécule pour réaliser des mouvements de grande amplitude, notamment les mouvements de désenchevêtrement. Cette constatation permet de considérer que toutes les sous-molécules

subissent une contrainte topologique temporaire plus ou moins importante, ce qui introduit une anisotropie des mouvements des unités monomères. La mesure de RMN est sensible à cette anisotropie.

De façon simplifiée, la relaxation totale mesurée est une somme pondérée des relaxations des différentes sous-molécules. A chaque relaxation est associée un temps  $T_2$  différent. La contribution relative de chaque type de sous-molécules à la relaxation totale est proportionnelle au nombre de protons sur ces fragments de chaînes (Litvinov et Steeman, 1999).

Les signaux de relaxation sont analysés en utilisant des fonctions ajustés par moindres carrés telles que fonctions exponentielles, fonctions de Weibull et distribution normale ou log-normale d'exponentielles (Litvinov et Steeman, 1999). Pour des matériaux présentant des phases distinctes, une combinaison linéaire de ces fonctions est utilisée. La fonction de Weibull est notamment adaptée à la relaxation des phases dont la mobilité est fortement réduite (Kaufman et al., 1971, Shim et al., 2003, Sun et al., 2007).

L'observation de temps de relaxation  $T_2$  à plusieurs composants est alors un artefact de la méthode de RMN, dans le sens où celle-ci est capable de distinguer l'ensemble de la distribution des mouvements réalisés par des parties d'une même molécule de polymère (O'Brien et al., 1977). Les temps  $T_2$  sont les temps moyens de chaque phase.

### De la mesure à la structure physique

Les sous-molécules associées à chaque temps sont les segments de chaîne du réseau entre ponts physiques ou chimiques de réticulation, les segments de chaînes constituant les défauts du réseau (chaînes pendantes, boucles) ou encore les segments de chaînes libres. Les temps de relaxation  $T_2$  sont de l'ordre de quelques microsecondes pour les matériaux vitreux ou cristallins, quelques millisecondes pour les caoutchoucs et quelques dizaines voire centaines de millisecondes pour les liquides hautement visqueux. Cependant, l'attribution d'une partie de la microstructure à un temps de relaxation résulte de comparaisons et de déductions appuyées par la connaissance acquise de la microstructure complexe des élastomères chargés et ne constitue alors qu'une proposition plausible (McBrierty et Kenny, 1994). Il est utile d'appuyer ces déductions sur l'étude de la mobilité en fonction de la température ainsi que sur l'étude séparée des différents composants du système complexe.

### 1.3 Différenciation des phases d'un élastomère chargé en fonction de leur mobilité

Supposons que la magnétisation mesurée  $\mathbf{M}(t)$  du matériau soit représentée par une fonction à trois composantes, adaptée à des systèmes fortement hétérogènes :

$$\frac{\mathbf{M}(t)}{\mathbf{M}(0)} = f_S e^{-(t/T_{2S})} + f_L e^{-(t/T_{2L})} + f_M e^{-(t/T_{2M})} \quad (\text{IV.1})$$

où  $f_i$  et  $T_{2i}$  sont respectivement la fraction volumique et le temps de relaxation de la phase  $i$  et  $f_S + f_M + f_L = 1$ .

$S$ ,  $L$  et  $M$  représentent respectivement le temps court (short), le temps long (long) et le temps intermédiaire (medium). L'influence de la composition sur ces temps de relaxation et

sur les fractions  $f_S$ ,  $f_M$  et  $f_L$  a été discutée dans de nombreuses études dont seules les plus pertinentes du point de vue de l'étude réalisée sont présentées dans la suite.

### **Influence des charges sur la relaxation transverse**

L'influence des charges sur la relaxation transverse est double. Tout d'abord, un signal apparaît aux temps très courts  $T_{2S}$ . Ensuite, le signal à des temps équivalents à ceux d'un élastomère non chargé est modifié (Berriot et al., 2003, Kaufman et al., 1971, Litvinov, 1988, Litvinov et Zhdanov, 1988, Nishi, 1974). Les mouvements des segments sont tous restreints par l'introduction de charges (McBrierty et Kenny, 1994).

Dans un élastomère chargé, l'introduction de charges renforçantes entraîne l'apparition d'un signal aux temps  $T_{2S}$ , inférieurs à  $100\mu s$ , correspondant à la relaxation d'un solide. Ce signal indique qu'une partie du polymère est immobilisée, probablement sur la surface des charges (Litvinov et Steeman, 1999). Cependant, un système simulant le propergol (chargé de charges non renforçantes) et usant de charges de silice a été étudié (Shim et al., 2003), et aucune preuve de l'existence d'une couche de polymère rigide autour des charges ou d'un anneau de polymère contraint à une distance de quelques nanomètres de la charge n'a été trouvée. La présence de cette couche de polymère immobilisée est donc fortement dépendante de la nature des particules introduites.

La relaxation des protons des chaînes de polymère réticulées dans un élastomère chargé est similaire qualitativement à celle observée dans un élastomère non chargé. Les temps de relaxation sont cependant réduits par la présence des charges. Autrement dit, la contrainte topologique localisée à l'interface des charges a le même effet sur la relaxation transverse que les points de réticulation ou d'enchevêtrements distribués de façon homogène dans la matrice. Litvinov et Zhdanov (1988) ont de plus montré que le temps de relaxation aux temps longs diminue lorsque le volume de charges augmente. Puisque ce temps de relaxation est associé aux protons éloignés des charges, une diminution de la mobilité des chaînes du réseau est occasionnée par des contraintes topologiques créées par le volume occupé par les charges. Les segments du réseau ont une mobilité supérieure à celle des segments du polymère autour des charges mais inférieure à celle du même caoutchouc non chargé (Kaufman et al., 1971, Nishi, 1974).

### **Détermination du taux de réticulation**

Il convient de remarquer que dans un élastomère non chargé réticulé ou simplement enchevêtré, le comportement ne peut pas être correctement représenté par un seul temps de relaxation (Cohen-Addad, 2002, O'Brien et al., 1977). La mesure de temps de relaxation  $T_2$  par RMN se situe donc à une échelle inférieure à la distance entre deux ponts de réticulation. Les protons proches d'un pont de réticulation physique ou chimique ont une mobilité inférieure à ceux qui sont plus éloignés d'un point de contrainte. Ainsi, plus la distance entre ponts diminue, plus la mobilité des segments est diminuée (Orza et al., 2007). La mesure de RMN permet donc de déterminer la densité de réticulation totale du matériau. Cependant, les différentes jonctions du réseau, qu'elles soient physiques ou chimiques, ont une influence identique sur la mesure de RMN et il n'est pas possible de différencier les ponts de réticulation chimiques et les enchevêtrements à partir des mesures de relaxation transversale (Sotta et al., 1996). L'introduction de plastifiant a pour effet de gonfler le réseau et de réduire de façon

importante la quantité d'enchevêtrements. La comparaison d'échantillons plastifiés et non plastifiés conduit donc à la détermination de la participation des enchevêtrements à la mesure totale (Litvinov, 2006).

Les temps courts  $T_{2S}$  sont attribués aux chaînes liées aux charges et aux segments du réseau proches d'un noeud de réticulation chimique ou physique. Pour un polymère non chargé fortement similaire et réticulé par les mêmes agents que le propergol étudié ici, le temps de relaxation  $T_{2S}$  est de 2.7 ms dans un modèle à deux composants. Cependant ce temps est influencé par la présence d'une fraction soluble dans la microstructure. Il est réduit à 1.8 ms lorsque cette fraction soluble est extraite (von Meerwall et Palunas, 1987). Ces mesures mettent en évidence les interactions entre les différentes phases du matériau.

### Influence de la fraction soluble

La valeur du temps de relaxation le plus long  $T_{2L}$  augmente significativement avec la quantité de fraction soluble en l'absence de plastifiant (Feng et al., 2004, Sun et al., 2007). Des échantillons de polybutadiène chargé au noir de carbone avant et après extraction de la fraction soluble ont été mesurés en RMN du proton (O'Brien et al., 1977). L'extraction des molécules libres entraîne une diminution significative du temps de relaxation à des températures suffisamment élevées par rapport à la température de transition vitreuse. Dans le cas du polymère non chargé similaire au liant du propergol et décrit précédemment, le temps de relaxation associé à la phase mobile est réduit de 23 à 9 ms lorsque la fraction soluble est extraite (von Meerwall et Palunas, 1987).

Cependant, il peut être remarqué que lorsqu'un réseau chimique est créé, la fraction de matériau  $f_M + f_L$  est supérieure à la quantité de fraction soluble extraite. Les temps longs et intermédiaires mesurés correspondent donc aux segments de chaînes de la fraction soluble et à certains segments du réseau. Le temps de relaxation  $T_{2L}$  est corrélé à la quantité de chaînes de faible masse molaire dans la fraction soluble. Le temps  $T_{2M}$  est associé aux chaînes pendantes du réseau et aux fragments de la fraction soluble de forte masse molaire (Shim et al., 2003, Sun et al., 2007).

La présence de plastifiant réduit l'influence du polymère libre sur  $T_{2L}$ . De plus, les fractions  $f$  sont des proportions sur l'ensemble de l'échantillon. Les molécules de plastifiant sont comptabilisées dans  $f_L$ . Par conséquent, l'ajout de plastifiant augmente  $f_L$  au détriment de  $f_M$  et  $f_S$  (Shim et al., 2003).

Il a été observé que l'introduction de plastifiant augmente le temps  $T_{2S}$  et diminue  $f_S$  en facilitant le processus de désenchevêtrement, comme indiqué plus haut. Enfin, la mobilité des molécules de plastifiant est fortement diminuée par le réseau de polymère environnant (Litvinov, 2006), car elle dépend du rapport entre leur taille et la taille de maille du réseau de polymère. Cette remarque s'applique de la même façon aux segments de polymère de la fraction soluble, dont la mobilité est d'autant plus diminuée que la densité de réticulation du réseau est élevée. Par conséquent, le temps  $T_{2L}$ , bien que résultant en grande partie de la fraction soluble, est influencé par la densité de réticulation.

## 1.4 Etude d'élastomères déformés

### RMN du deuterium et du proton

Une des techniques les plus répandues pour déterminer l'orientation des chaînes de polymère due à la déformation est de gonfler l'échantillon dans un solvant deutéré. Une mesure RMN du comportement du deuterium, c'est-à-dire du solvant dans l'échantillon, est alors réalisée. Similairement, il est possible de lier des molécules de deuterium aux chaînes de polymère et d'enregistrer ensuite le signal émanant de ces molécules lorsque le système global est soumis à une déformation mécanique (Spiess, 1985).

Cependant, Callaghan et Samulski (1997) ont remarqué que la mesure de RMN du deuterium est peu pratique car il est nécessaire de marquer les chaînes de polymère à l'aide des molécules de deuterium, ce qui n'est pas toujours réalisable. De plus, cette mesure est réalisée à l'aide d'un appareil de RMN haute résolution et nécessite plusieurs heures (Dubault et al., 1987). Comme les propergols solides présentent des fractions solubles non négligeables et très influentes sur le comportement, étudier ces matériaux gonflés dans un solvant ne peut constituer une étude complète et in situ du comportement (Mowery et al., 2005). Enfin, les résultats obtenus grâce à la résonance magnétique du proton  $^1\text{H}$  RMN sont cohérents avec ceux mesurés en RMN du deuterium et permettent d'accéder aux mêmes informations sur la microstructure sans la modifier (Dubault et al., 1987, Sotta et al., 1996).

La mesure  $^1\text{H}$  RMN est donc mieux adaptée à l'étude du comportement du propergol et présente certains avantages pratiques.

### Déformation mécanique et relaxation magnétique

Le signal est dépendant de la déformation et de la température du réseau car il évolue avec l'orientation des chaînes pendant la déformation (Deloche et Samulski, 1981, Gronski et al., 1984). D'un point de vue moléculaire, la présence d'un réseau de chaînes de polymère implique une orientation intrinsèque des segments. Les points de réticulation fixent les extrémités de la chaîne et limitent donc les mouvements possibles des segments et les conformations que peut prendre la chaîne. Ceci crée une anisotropie intrinsèque. L'application d'une déformation macroscopique accentue cette anisotropie (Cohen-Addad et Huchot, 1991). Cette orientation présente un axe de symétrie selon la direction de la force extérieure et est fortement dépendante de la densité de réticulation.

De façon plus surprenante, les chaînes de polymère libre présentent aussi une orientation en fonction de la déformation du réseau (Sotta et Deloche, 1990, Sotta et al., 1987, Valic et al., 2003). Ces chaînes libres ne présentent pas d'orientation moléculaire et peuvent à l'échelle de la molécule être isotropes. Cependant, la mesure de RMN permet de montrer que les segments de ces chaînes sont orientés dans la direction de la déformation.

La mesure de RMN sur des échantillons déformés a été réalisée sur un grand nombre de matériaux chargés et non chargés. L'anisotropie du matériau, mesurée par RMN du deuterium, augmente lorsque celui-ci est déformé (Callaghan et Samulski, 1997, Hailu et al., 2002). De plus, il a été montré grâce à des mesures de RMN du proton  $^1\text{H}$  RMN que les temps de relaxation diminuent lorsque le matériau est déformé (Cohen-Addad et Huchot, 1991, Hedesiu et al., 2008, Litvinov et Spiess, 1992, Nishi et Chikaraishi, 1981).

## Conclusion

La mesure de RMN est adaptée à l'étude du propegol déformé car elle n'exige pas de modification de la microstructure, telle que l'immersion dans un solvant, et elle est capable de différencier les variations de mobilité des segments à une échelle fine (inférieure à la distance entre deux noeuds de réticulation). Le temps de relaxation transversal  $T_2$  est directement lié à la mobilité du segment sur lequel se situe le proton. La distribution des temps  $T_2$  constitue donc une indication précise de l'état de la microstructure et de l'influence de la déformation sur celle-ci.

L'attribution de phases de la microstructure à différents temps de relaxation est issue d'une série de déductions et de la connaissance de la microstructure. Cependant, les diverses études menées montrent que, dans le cas d'un système fortement hétérogène et complexe tel qu'un élastomère chargé, la superposition de chaque élément du système étudié séparément ne permet pas d'obtenir une vision complète de la microstructure. Les interactions sont importantes entre les différents éléments de la formulation, c'est pourquoi la réalisation d'un plan d'expérience peut être ici particulièrement avantageuse. Celui-ci devrait permettre d'isoler l'influence de chaque facteur tout en prenant en compte les interactions.

Il est cependant probable que l'hétérogénéité du système ne permette pas d'obtenir une relation directe entre déformation macroscopique et temps de relaxation à l'échelle du proton.

## 2 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

La méthode expérimentale présentée a été appliquée sur tous les matériaux du plan d'expérience de façon identique. De plus, la relaxation de certains constituants, liants ou propegols ayant subi une extraction, a été mesurée sans déformation de façon à faciliter l'identification des différentes phases de la microstructure par comparaison.

### 2.1 Montage

Les mesures de relaxation par résonance magnétique nucléaire ont été réalisées grâce à un appareil DIASPEC basse résolution (ARTEC System).

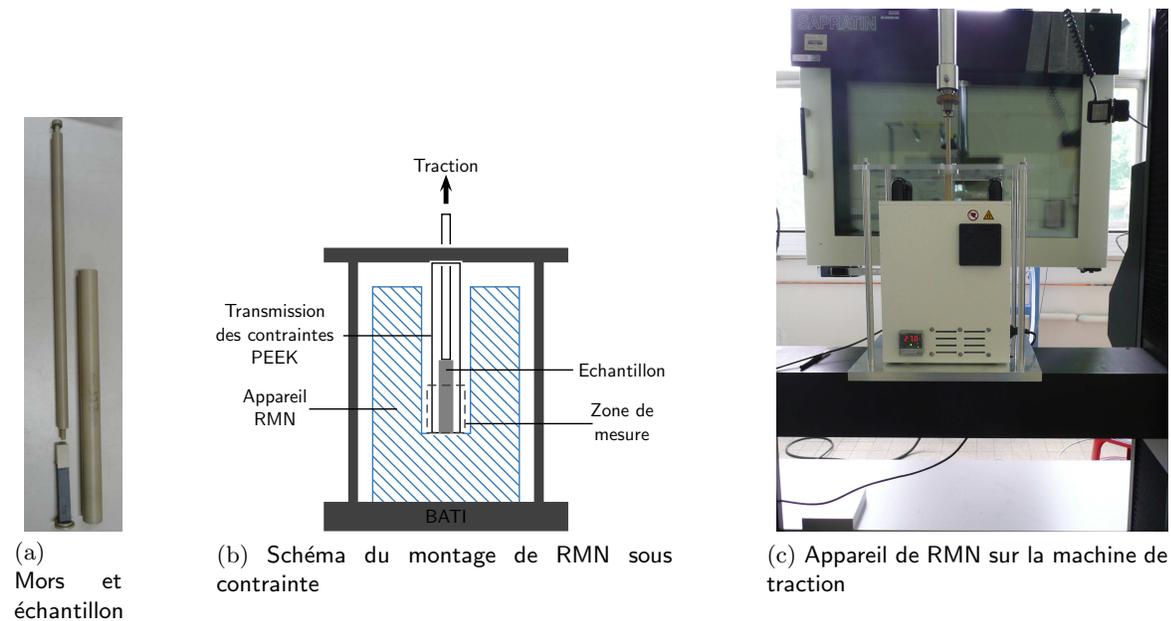


Figure IV.5 : Montage de RMN sous contrainte

Malgré une précision amoindrie, une mesure basse résolution a été choisie. Tout d'abord, cet appareil est destiné exclusivement à la mesure de temps de relaxation. La mesure est alors simplifiée et automatisée et le gain de temps est important. De plus, les appareils RMN basse résolution ont pour avantage leur dimension réduite, voir figure IV.5, contrairement aux appareils haute résolution dont la forte aimantation nécessite un dispositif important de protection. Enfin, malgré la faible aimantation, la taille des échantillons peut être relativement élevée. La principale limitation est ici l'encombrement intérieur de l'appareil.

L'essai mis en place consiste à introduire l'appareil de RMN dans une machine de traction INSTRON de façon à mesurer la relaxation magnétique à différents pas de déformation, voir figure IV.5c. Une plate-forme a été ajoutée de façon à stabiliser l'appareil de RMN sur la traverse. L'échantillon et le système de porte échantillon doivent être compris dans un tube

de 18 mm de diamètre. L'échantillon de dimensions  $50 \times 10 \times 5 \text{ mm}$  est collé à deux mors. Le mors bas est maintenu par un tube en appui sur la plaque supérieure du montage. Le mors haut est vissé à une tige reliée à la machine de traction, voir figures IV.5a et IV.5b.

Une des difficultés est d'utiliser pour le montage un matériau qui ne perturbe pas la mesure de RMN donc un matériau non magnétique. L'armature qui est extérieure à l'appareil de RMN peut être en métal, cependant le système de porte échantillon et de transmission de la contrainte est en PEEK, PolyEtherEtherKetone, qui est transparent en RMN dans notre cas car ses protons ont une mobilité très restreinte. Ce matériau présente de plus une bonne résistance mécanique.

## 2.2 Choix des paramètres de la mesure

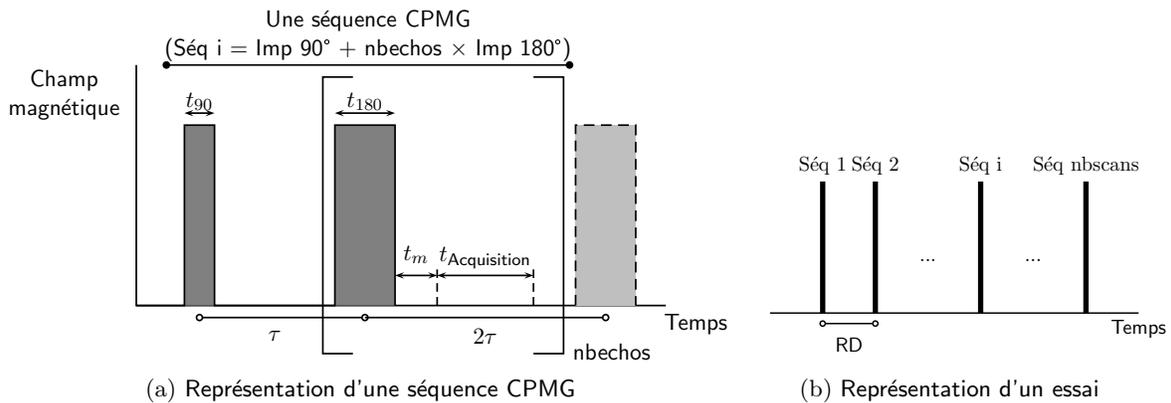


Figure IV.6 : Schéma de la mesure de relaxation réalisée

Certains paramètres de la mesure sont caractéristiques de l'appareil. La fréquence des impulsions est de 19.623 MHz. Les durées des impulsions  $t_{90}$  et  $t_{180}$ , voir figure IV.6a, sont égales à 7.5 et 14.5  $\mu\text{s}$  respectivement. Enfin, le temps mort  $t_m$  entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition est de 20  $\mu\text{s}$  et le temps d'acquisition  $t_{Acquisition}$  de 50  $\mu\text{s}$ .

Les paramètres choisis de la mesure de RMN sont :

$\tau$  Le temps  $\tau$  détermine le temps entre les différentes impulsions de la séquence, voir figure IV.6a (l'obtention du spectre de cette figure est décrite en 2.3). La figure IV.7 met en évidence la forte influence de  $\tau$  sur le résultat de la mesure. Lorsque  $\tau$  augmente, la présence des protons aux temps courts sur le spectre est amoindrie car les protons sortent de la "fenêtre" de mesure. Une partie du polymère ayant une relaxation apparemment très rapide, il est nécessaire de pouvoir enregistrer le signal aux temps courts et donc de choisir  $\tau$  le plus faible possible, dans notre cas 55  $\mu\text{s}$ .

**nbechos** Le nombre d'échos observés est le nombre d'impulsions  $180^\circ y'$  dans une séquence. Sur la figure IV.6a, deux impulsions sont représentées. Cette valeur est ici comprise entre 700 et 1000. Elle doit permettre d'observer la relaxation jusqu'à ce que l'aimantation soit nulle et donc jusqu'au retour à l'équilibre du système du point de vue de la relaxation transversale.

**RD** Le Repeat Delay est le temps entre chaque répétition de la séquence, voir figure IV.6b. Il doit permettre un retour à l'équilibre total du système et doit donc être au moins égal à  $T_1$  ou  $5 * T_{2max}$ . Il est de l'ordre de 1s.

**nbscan** Le nombre de scans est le nombre de répétitions de la séquence complète, voir figure IV.6b. L'accumulation d'un grand nombre de séquences permet d'améliorer le rapport signal/bruit. Les valeurs choisies ici sont comprises entre 32 et 64 scans.

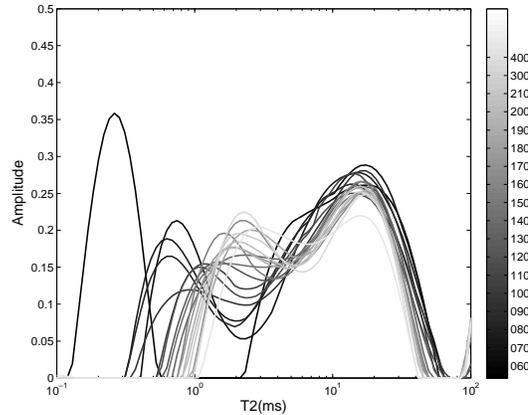


Figure IV.7 : Spectre obtenu en RMN sur le propegol de référence en fonction du paramètre  $\tau$ , nbscans = 32, nbechos = 600, RD = 1000ms.

La déformation macroscopique appliquée à l'échantillon s'étend de 0% à 20% selon l'élongation maximale à la rupture. Cette déformation est appliquée par pas de 1% si l'élongation maximale est inférieure à 8%. Sinon, le comportement magnétique est mesuré tous les 2% de déformation. Entre chaque pas de déformation, l'échantillon est maintenu à déformation imposée entre 5 et 30 minutes suivant la valeur de la déformation pour atteindre une stabilisation du matériau d'un point de vue mécanique et donc une relaxation des contraintes proche de zéro.

### 2.3 Exploitation du signal

#### Première approche

L'essai réalisée grâce à la séquence CPMG permet d'obtenir une courbe représentant le maximum des échos en fonction du temps, voir figure IV.8.

Une déconvolution du signal par inversion de Laplace est réalisée. Cette déconvolution calcule la distribution des temps de relaxation d'après la fonction (IV.2) où  $n = 80$  dans notre cas.

$$M(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right) \quad (\text{IV.2})$$

Le spectre du matériau (figure IV.9) est la représentation des amplitudes  $A_i$  en fonction des temps de relaxation  $T_{2i}$ . Le spectre obtenu met en évidence deux pics dans le cas du

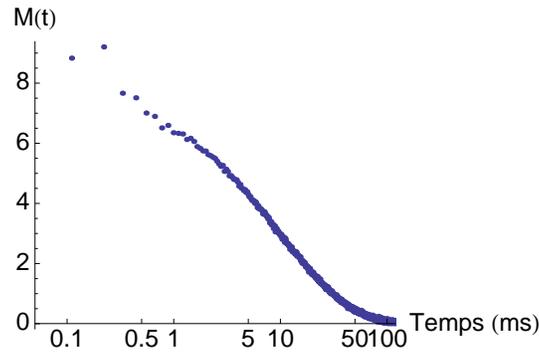


Figure IV.8 : Réponse du matériau à une séquence CPMG

propergol. Le premier pic situé aux temps courts est relativement étroit et centré autour d'un temps de relaxation d'environ 0.3 ms. Le deuxième pic est plus étendu, de 2 à 50 ms. Il paraît représenter différentes mobilités et donc différentes phases du matériau. Il a été choisi d'identifier deux temps de relaxation correspondant à ce pic. Par conséquent, trois temps de relaxation suffisamment distincts peuvent être identifiés.

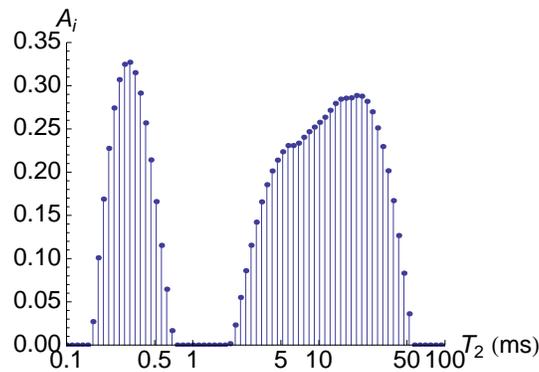


Figure IV.9 : Déconvolution du signal de réponse

Les amplitudes  $A_i$  observées dépendent de la quantité de spins attribuée à chaque temps. La surface sous le spectre représente alors l'ensemble des spins observés. Nécessairement, cette surface doit être constante pour un même échantillon. Or, comme il est indiqué sur la figure IV.5b, la zone de mesure ne comprend pas l'échantillon complet mais seulement 2 à 3 cm de hauteur. Par conséquent, la quantité de matière mesurée évolue lorsque l'échantillon est soumis à une déformation. Il apparaît donc utile de normaliser les signaux obtenus avant toute exploitation quantitative.

### Identification des temps de relaxation

La première approche réalisée dans le paragraphe précédent permet d'envisager une exploitation plus quantitative et systématique des résultats. Tout d'abord, la mesure du maximum des echos en fonction du temps est normalisée afin de s'affranchir de la quantité de matière mesurée. Cette normalisation permet de comparer les matériaux entre eux,

notamment dans le cadre du plan d'expérience mais aussi de pouvoir comparer les réponses à différents pas de déformation.

Parmi les fonctions utilisées couramment pour représenter la relaxation de matériaux hétérogènes décrites dans la section 1.2, une fonction constituée de trois composantes exponentielles est choisie, voir équation (IV.3). Cette fonction est identifiée sur la mesure grâce à un algorithme d'optimisation de Levenberg-Marquardt (Press et al., 2007). La fonction `NonlinearModelFit` de Mathematica<sup>®</sup> est utilisée car elle détermine, en plus du résultat de l'optimisation, la précision avec laquelle celui-ci est obtenue.

$$\frac{M(t)}{M(0)} = f_s \exp\left(-\frac{t}{T_{2s}}\right) + f_m \exp\left(-\frac{t}{T_{2m}}\right) + f_l \exp\left(-\frac{t}{T_{2l}}\right) \quad (\text{IV.3})$$

où  $f_l + f_s + f_m = 1$ .

Le résultat de l'optimisation pour chacun des temps ainsi que pour la fonction totale est présenté sur la figure IV.10a. Les trois temps de relaxation sont distincts et le coefficient de corrélation obtenu est supérieur à 0.96 pour l'ensemble des matériaux du plan d'expérience.

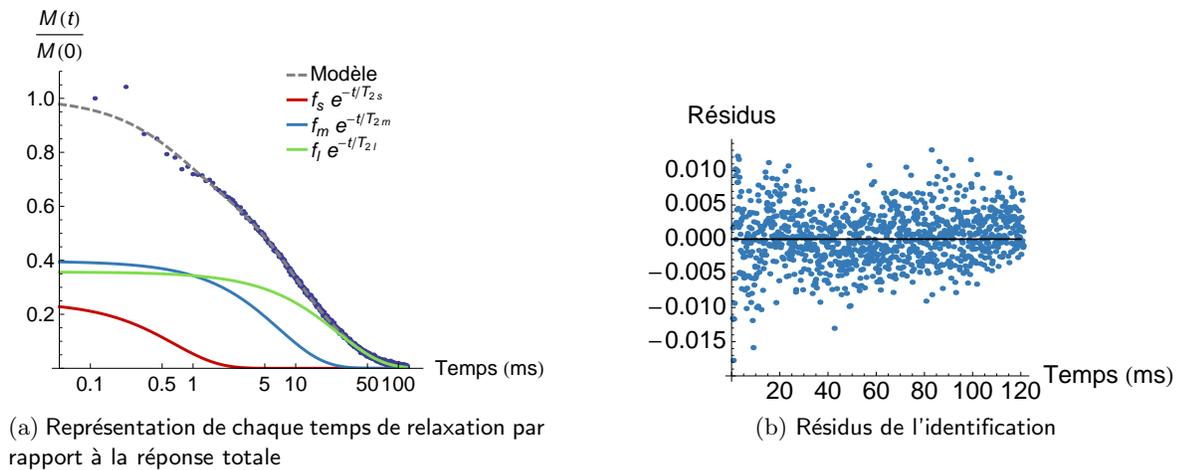


Figure IV.10 : Identification des temps de relaxation

Les mesures obtenues pour les temps les plus courts présentent une grande erreur expérimentale. Ces points correspondent en effet aux relaxations les plus rapides et sont à la limite des capacités de l'appareil. Les résidus sont de l'ordre de  $10^{-2}$  ou inférieurs pour les autres points, figure IV.10b, ce qui est satisfaisant compte tenu de la précision de la mesure.

### Influence de la déformation

Avant d'exploiter en détail les résultats des essais sur échantillons déformés, l'influence du temps laissé à la relaxation mécanique a été étudiée. La figure IV.11 représente la réponse d'un échantillon de propergol à l'application d'une déformation de 10% en fonction du temps. Les coefficients évoluent faiblement au cours de ce temps alors que la relaxation mécanique des contraintes est importante. Les pentes obtenues sont inférieures d'au moins un ordre

de grandeur à celles obtenues pour l'influence de la déformation, voir figure IV.12. Par conséquent, l'évolution de la relaxation magnétique observée en fonction de la déformation n'est pas le résultat d'une variation de l'état de relaxation mécanique du matériau.

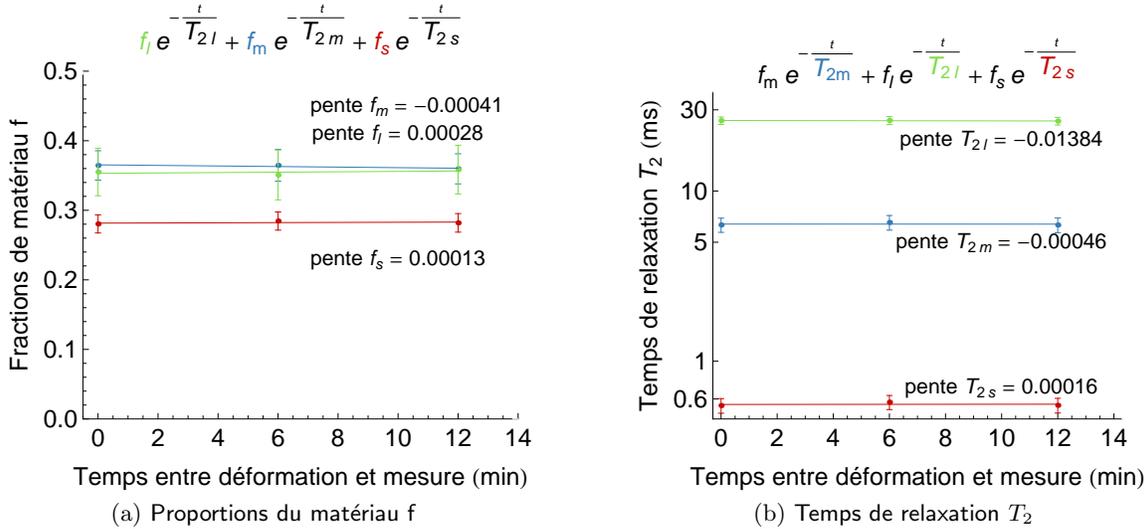


Figure IV.11 : Influence du temps entre l'application de la déformation et la mesure de RMN sur les coefficients de l'équation (IV.3)

Les coefficients de l'équation (IV.3) sont identifiés sur le signal résultat à chaque pas d'allongement  $\lambda$ , voir figure IV.12.

Ces résultats sont représentés en fonction de la quantité  $\lambda^2 - 1/\lambda$ . Cette expression est issue de la théorie de Kuhn et représente la contrainte vraie adimensionnelle d'un réseau de chaînes de polymère obéissant à un certain nombre d'hypothèses (Ogden, 1984, Treloar, 1975). Ces hypothèses, notamment l'hypothèse de déformation affine du réseau et d'incompressibilité du matériau, ne sont pas vérifiées dans le cas du propergol. Cependant, cette représentation a été utilisée dans des cas similaires (Cohen-Addad et Huchot, 1991, Deloche et Samulski, 1981). Elle permet d'isoler le phénomène observé d'une partie des non linéarités dues aux grandes déformations, même si ces non linéarités ne sont qu'une approximation.

L'évolution des coefficients selon cette contrainte est représentée par une droite. La pente de cette droite est une indication de l'effet de la contrainte sur la microstructure et sur la mobilité des protons du matériau. Une variation de la proportion de matériau attribuée à chaque temps de relaxation, figure IV.12a, ainsi que du temps de relaxation en lui-même, figure IV.12b, est observée.

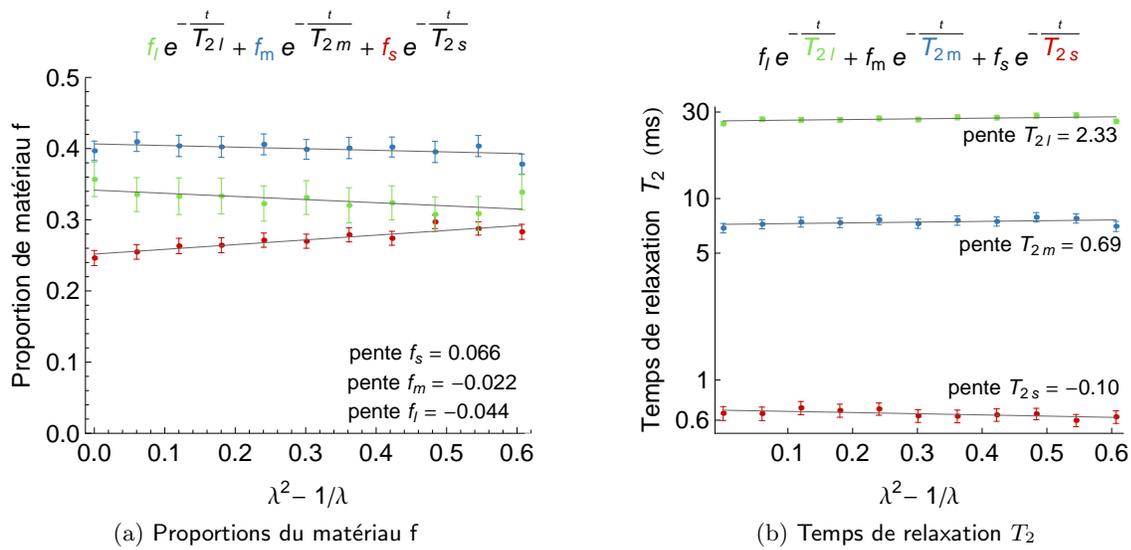


Figure IV.12 : Influence de la déformation sur les coefficients identifiés, voir équation IV.3

### 3 MESURES DES TEMPS DE RELAXATION

#### 3.1 Adéquation des modèles issus du plan d'expérience

La méthode d'exploitation des mesures dans le cadre du plan d'expérience est décrite en détail dans le chapitre II section 3.

##### Fractions $f_i$

Il n'a pas été nécessaire d'appliquer une transformation aux valeurs obtenues pour les fractions  $f_s$ ,  $f_m$  et  $f_l$ . Les modèles obtenus ont des coefficients de corrélation  $R_{\text{ajusté}}^2$  de 0.83, 0.79 et 0.97 respectivement. Ces valeurs sont satisfaisantes. L'influence des facteurs sur les fractions de matériau est donc relativement directe.

##### Temps $T_{2i}$

Une transformation puissance est appliquée au temps  $T_{2s}$ ,  $T_{2m}$  et  $T_{2l}$  de valeur 2, 0.5 et 0.5 respectivement. Les modèles obtenus pour les temps  $T_{2s}$ ,  $T_{2m}$  et  $T_{2l}$  ont des coefficients de corrélation  $R_{\text{ajusté}}^2$  de 0.67, 0.85 et 0.84 respectivement. La valeur du coefficient de corrélation du modèle de  $T_{2s}$  est relativement faible. Le modèle est cependant validé statistiquement. En effet, l'analyse de la variance indique que la probabilité que seul le bruit soit à l'origine du modèle est inférieure à 0.01%.

Cependant, il n'est pas aisé de garantir qu'un facteur éliminé du modèle n'ait aucune influence sur le résultat observé. La dispersion des résultats expérimentaux est un frein à la modélisation précise de la réponse.

#### 3.2 Relaxation du réseau de polymère

La comparaison est ici réalisée entre la réponse des macromolécules de PBHT non réticulées et un liant non plastifié, voir figure IV.13. Ce liant contient une faible quantité de fraction soluble. La réaction de réticulation réduit de façon importante le temps de relaxation unique du PBHT. Ce résultat est logique puisque cette réaction non seulement allonge les chaînes mais impose en plus des contraintes à celles-ci en formant un réseau tridimensionnel.

Il est intéressant de remarquer qu'un réseau de polymère sans charge ni plastifiant présente deux temps de relaxation fortement distincts. Les segments de chaînes n'ont donc pas tous la même mobilité, voir section 1.3. En effet, la contrainte de mobilité est plus importante pour les protons proches d'un noeud de réticulation que pour les protons plus éloignés. De plus, la variation de masses molaires des chaînes de PBHT introduites est accentuée par la répartition des isocyanates lors de la réticulation et crée donc une distribution de taille de maille du réseau, donc une distribution de mobilité des segments. Par conséquent, le temps  $T_{2s}$  identifié sur la relaxation d'un propergol peut être attribué à la relaxation non seulement des protons proches des charges mais aussi des protons liés à des noeuds chimiques (réticulation) ou physiques (enchevêtrements).

Le rapport NCO/OH a une forte influence sur les fractions  $f_s$  et  $f_l$  mais aucune sur  $f_m$ , voir figure IV.14a. La constance de  $f_m$  peut être due au fait que les protons de cette

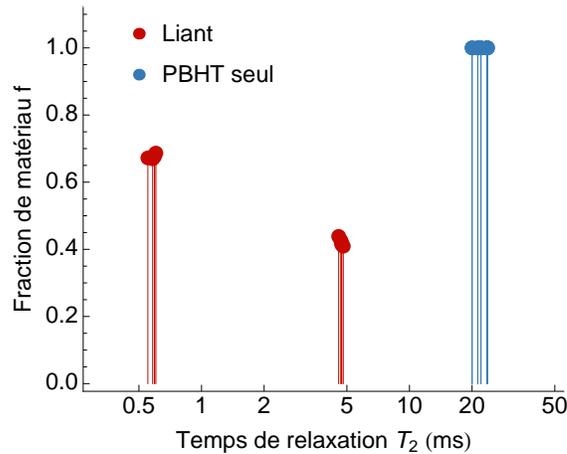


Figure IV.13 : Comparaison de la relaxation des molécules de PBHT et du liant non plastifié

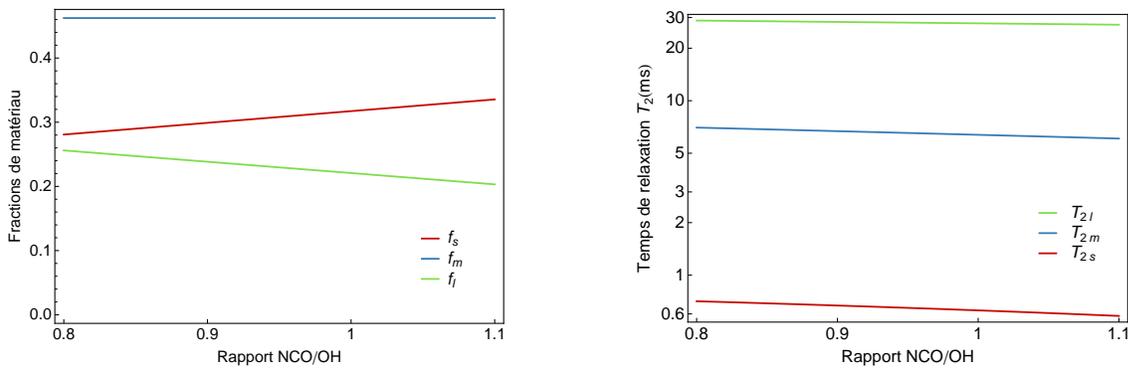


Figure IV.14 : Influence du rapport NCO/OH sur la mesure de temps de relaxation

fraction du matériau ne sont pas affectés par le rapport NCO/OH, mais cela est peu probable. L'hypothèse la plus plausible est que cette fraction étant intermédiaire, le transfert de protons de  $f_l$  à  $f_m$  et de  $f_m$  à  $f_s$  a pour résultat de laisser  $f_m$  constante. L'évolution des fractions  $f_s$  et  $f_l$  est donc indicatrice de l'évolution de la microstructure en fonction du taux de réticulation.

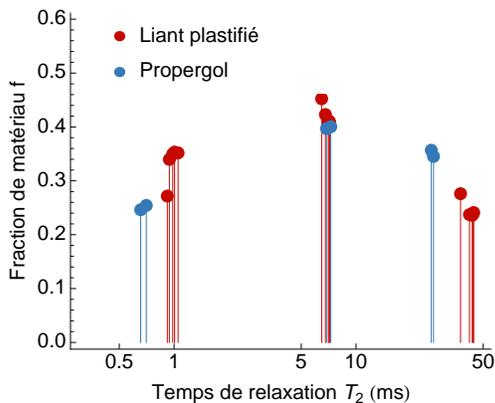
Lorsque le rapport NCO/OH augmente, la fraction  $f_l$  diminue alors que la fraction  $f_s$  augmente de façon importante. Cette observation est attendue étant donné que l'augmentation de la réticulation entraîne une augmentation du nombre de protons proches d'un noeud de réticulation et donc attribués au temps  $T_{2s}$ . Une partie des protons de  $f_l$  est transférée aux fractions intermédiaire et courte lorsque la réticulation augmente. En conséquence, la fraction  $f_m$  semble contenir les protons des segments de chaînes contraintes par un noeud de réticulation mais éloignés de ce noeud et les fortes masses molaires de la fraction soluble qui sont des portions de réseau, voir la caractérisation de la fraction soluble au chapitre III

section 1.3. Les protons du plastifiant et de certaines molécules libres de faible masse molaire sont attribués à la fraction  $f_l$ .  $f_l$  diminue lorsque le rapport NCO/OH augmente car la réticulation diminue la quantité de molécules libres en les liant au réseau, transférant ainsi une partie des protons de  $f_l$  dans  $f_m$  et  $f_s$ .

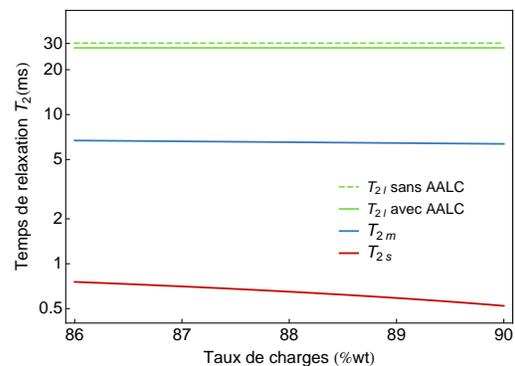
Le rapport NCO/OH a le même effet sur tous les temps de relaxation, voir figure IV.14b. Les temps de relaxation diminuent lorsque le rapport NCO/OH augmente. La contrainte imposée aux chaînes de polymère est évidente et explique la diminution de mobilité globale des segments. Cependant, il est possible de remarquer que la fraction  $f_l$  contient les protons des molécules de la fraction soluble. La réticulation diminue la quantité de ces molécules mais ne les contraint pas directement par une liaison chimique. Pourtant le temps  $T_{2l}$  diminue lorsque la réticulation augmente. Il a été montré au chapitre III section 1.4 que l'augmentation du rapport NCO/OH a aussi pour conséquence une réduction importante de la masse entre ponts du liant et de la taille des mailles du réseau. Le réseau contraint donc indirectement les molécules libres en fonction de la taille des mailles de la même façon que l'encombrement créé par les charges contraint le liant.

### 3.3 Influence du taux de charges et des agents d'adhésion

La figure IV.15a compare les coefficients identifiés sur les réponses d'un propergol et d'un liant plastifié. Le liant plastifié est constitué du même polymère que le propergol et contient 16%wt de plastifiant et 19.4%wt de polymère libre, ce qui est inférieur aux taux observés dans le propergol (respectivement 22.5 et 34.3%wt du liant, voir chapitre I section 1.5). L'influence de ces aspects de la composition sur les coefficients  $f$  est approfondie dans la section 3.4.



(a) Comparaison de la réponse d'un liant plastifié avec celle du propergol



(b) Influence du taux de charges sur les temps de relaxation du propergol, rapport NCO/OH = 0.95, taux de plastifiant = 20%wt, AALC = agents d'adhésion liant-charges

Figure IV.15 : Influence du taux de charges sur la mesure de temps de relaxation

La variation des temps de relaxation  $T_2$  est indicatrice de l'influence des charges sur la mobilité des macromolécules de polymère. L'incorporation des charges entraîne une

diminution de 0.3 et 16 *ms* des temps  $T_{2s}$  et  $T_{2l}$ , soit respectivement 30.6% et 37.9%.  $T_{2m}$  ne subit pas de variation. Un temps  $T_{2s}$  est identifié dans les deux matériaux. Ces protons à faible mobilité ne sont donc pas uniquement les protons liés aux charges. Cependant, le polymère lié aux charges a une mobilité fortement réduite, notamment grâce à l'action des agents d'adhésion, ce qui explique la diminution du temps de relaxation  $T_{2s}$  observée en moyenne. Malgré un taux de plastifiant supérieur dans le propergol, le temps  $T_{2l}$  de ce matériau est inférieur à celui du liant plastifié. Une hypothèse proposée pour expliquer ce résultat est l'encombrement créé par les charges dans la microstructure et qui limite les mouvements possibles des chaînes (Litvinov, 1988).

La comparaison d'un matériau chargé et non chargé montre donc l'influence prépondérante des particules, non seulement sur les chaînes de polymère liées aux charges mais aussi sur la mobilité de l'ensemble des segments de macromolécules.

L'exploitation du plan d'expérience permet de déterminer l'influence du taux de charges sur la relaxation d'un propergol. Tout d'abord, le taux de charges n'a pas d'influence prépondérante sur les coefficients  $f$ . L'absence du taux de charges dans la modélisation des coefficients  $f$  ne signifie pas que leurs valeurs restent identiques quelle que soit la quantité de charges dans la microstructure. Cela signifie qu'une variation de 86 à 90%wt du taux de charges n'a pas une influence prépondérante comparée au rapport NCO/OH et au taux de plastifiant.

La figure IV.15b représente l'influence du taux de charges sur les temps de relaxation. De même que lors de la comparaison d'un propergol et d'un liant plastifié, le taux de charges n'a pas d'influence sur  $T_{2m}$ . Ce facteur n'a pas non plus d'influence sur le modèle obtenu pour  $T_{2l}$ . Cependant le modèle de  $T_{2l}$  est le seul des trois temps de relaxation qui prend en compte l'influence des agents d'adhésion. La présence de ces agents d'adhésion diminue faiblement le temps de relaxation  $T_{2l}$ . Leur action est de créer une couche de polymère rigide autour de la charge. En adoptant la même hypothèse que lors de l'étude des résultats de la figure IV.15a, ceci pourrait avoir pour conséquence d'augmenter le volume effectif des charges et donc l'encombrement dans la microstructure. La compression des molécules de la fraction soluble entre les charges est donc plus importante, la mobilité des protons de ces chaînes est en partie réduite et le temps de relaxation mesuré diminue.

Bien qu'il n'ait pas d'influence sur  $f_s$ , le taux de charges a l'influence attendue sur  $T_{2s}$ . Le temps  $T_{2s}$  diminue fortement lorsque le taux de charges augmente. Ainsi l'augmentation du nombre de particules a pour effet de multiplier les contraintes sur les chaînes et donc de diminuer la mobilité des segments liés aux charges.

Tous les matériaux du plan d'expérience sont des propergols fortement chargés. L'augmentation du taux de charges a pour principale conséquence de diminuer la mobilité des segments de chaînes proches de la surface. L'interaction de l'action des charges avec l'action des agents d'adhésion ne permet pas de distinguer l'influence de chaque facteur, cependant l'encombrement dû aux particules avec ou sans agents d'adhésion paraît également restreindre la mobilité des segments de la fraction soluble.

### 3.4 Influence du plastifiant sur la relaxation

#### Répartition des protons selon les temps de relaxation

Le plastifiant ayant une très faible masse molaire, il n'est pas composé d'un grand nombre de segments, contrairement aux macromolécules de PBHT. Sa mobilité moléculaire ainsi que la mobilité de ses segments est donc très importante et les temps de relaxation associés sont nécessairement plus longs. Il est donc admis que la relaxation du plastifiant est mesurée dans la fraction  $f_l$  uniquement.

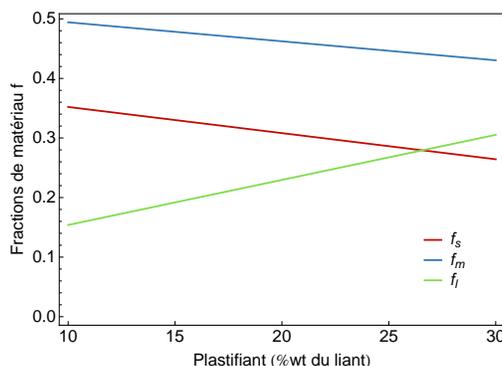


Figure IV.16 : Evolution des fractions de matériau en fonction du taux de plastifiant, rapport NCO/OH = 0.95, taux de charges sans influence

La variation du taux de plastifiant influence de façon “artificielle” la répartition des protons mesurés, voir figure IV.16. En effet, les molécules de plastifiant contiennent des protons et augmentent donc la fraction  $f_l$  correspondant aux molécules les plus mobiles. Etant donné que la quantité mesurée est normalisée, les fractions  $f_s$  et  $f_m$  diminuent.

Il n'est pas possible d'isoler l'influence artificielle de l'influence réelle du taux de plastifiant sur les valeurs des fractions  $f$ . Le fait que les fractions  $f_s$  et  $f_m$  évoluent avec des pentes similaires en fonction du taux de plastifiant pourrait indiquer que l'ajout de ces molécules ne modifie a priori pas les quantités de protons des autres phases. Cependant, cette comparaison n'est pas satisfaisante. Il a en effet été montré que l'ajout de plastifiant dans la microstructure a pour résultat une augmentation de la masse entre ponts et donc une modification de la répartition des points de réticulation, voir chapitre III section 1.4. Cette variation est supposée se répercuter sur les fractions  $f_m$  et  $f_s$  mais n'est pas visible ici.

#### Modification de la relaxation des molécules de plastifiant dans le propergol

La comparaison des réponses du plastifiant seul, d'un liant plastifié et d'un propergol met en évidence une grande variation des temps de relaxation  $T_{2l}$ , voir figure IV.17. Le plastifiant (DOZ) est constitué de molécules de très faible masse molaire et son temps de relaxation est donc élevé (proche de 250 ms) alors que les temps  $T_{2l}$  du liant plastifié et du propergol sont inférieurs à 50 ms.

La question qui se pose à la suite de cette observation est : la mobilité des segments de plastifiant est-elle modifiée ou la réduction du temps  $T_{2l}$  n'est-elle due qu'à la mesure d'un

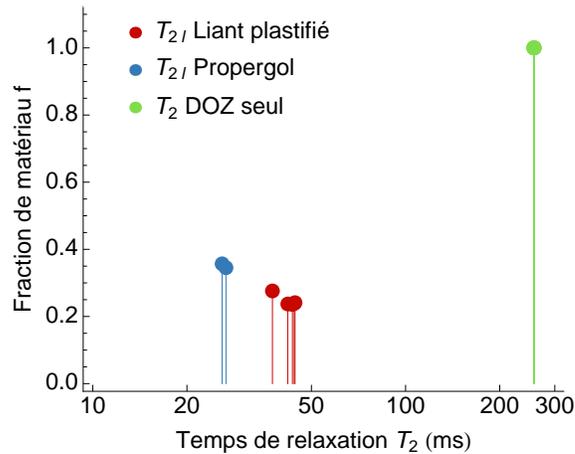


Figure IV.17 : Modification de la mobilité du plastifiant dans le propergol

temps moyen pour une phase donnée ? Le faible temps  $T_{2l}$  obtenu pour le propergol et le liant plastifié pourrait n'être que la conséquence de l'attribution d'un temps moyen pour des segments de mobilités très différentes. Cependant, pour qu'une simple moyenne permette d'obtenir  $T_{2l} \simeq 30 \text{ ms}$  pour le propergol, il faudrait que la proportion de plastifiant soit proche de 10%wt du liant alors que celle-ci vaut environ le double (22.5%wt du liant).

Par conséquent, la mobilité des segments de plastifiant est diminuée par les macromolécules de polymère de plus forte masse molaire environnantes. Cette observation a été discutée dans la littérature (voir section 1.3) et montre qu'il existe une véritable interaction chimique entre le plastifiant et les chaînes de PBHT.

### Evolution de la mobilité des segments de polymère

L'évolution des temps de relaxation en fonction du taux de plastifiant indique une augmentation de la mobilité de tous les protons du matériau non liés directement à une charge ou à un noeud de réticulation, voir figure IV.18. Ainsi l'augmentation du taux de plastifiant n'a pas d'influence prépondérante sur  $T_{2s}$  mais a pour conséquence d'augmenter  $T_{2l}$  et  $T_{2m}$ . Cette augmentation est particulièrement importante pour  $T_{2l}$  car le plastifiant mesuré est attribué à ce temps et augmente donc la moyenne des temps de relaxation. Il n'est alors pas possible de différencier cette augmentation de la moyenne de l'accroissement de la mobilité des segments de polymère due à la présence de plastifiant.

Puisque la relaxation du plastifiant est attribuée uniquement à la fraction  $f_l$ , l'augmentation de  $T_{2m}$  observée est uniquement due à l'effet du plastifiant sur les autres molécules de la microstructure, effet qui est de réduire les frottements entre les molécules et donc d'augmenter la mobilité des segments de ces chaînes. Cette augmentation est cependant peu marquée.

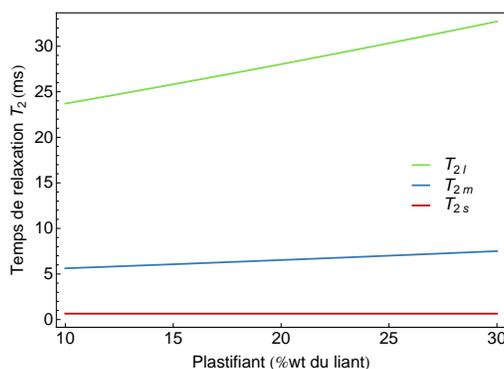


Figure IV.18 : Evolution des temps de relaxation en fonction du taux de plastifiant, taux de charges = 88%wt, NCO/OH = 0.95

### 3.5 Influence de la fraction soluble

Un essai de RMN sur échantillons non modifiés puis extraits a été réalisé dans le but de déterminer plus précisément l'influence de l'ensemble de la fraction soluble sur les temps de relaxation mesurés. Les compositions du plan d'expérience 6, 7 et 15 ainsi que le propergol de référence ont été choisis, voir tableau II.3. Ces propergols ont tous un rapport NCO/OH faible, 0.8 ou 0.88 pour la composition 15 et des taux de plastifiant de respectivement 10, 10, 25 et 22.5%wt du liant. L'extraction a été réalisée par gonflement et a pour résultat d'ôter de la microstructure toutes les molécules non reliées au réseau ou aux charges, voir chapitre III section 1.1.

La première observation issue de ces mesures est que le temps de relaxation  $T_{2l}$  est absent des échantillons extraits. Par conséquent, une forte majorité de la fraction  $f_l$  observée dans les propergols est issue des protons de la fraction soluble. Cependant, une partie des protons de la fraction soluble peut être attribuée aux temps  $T_{2m}$  ou  $T_{2s}$ . Ainsi, les mesures de chromatographie par perméation de gel ont mis en évidence la présence dans la fraction soluble de morceaux de réseau pour des rapports NCO/OH faibles, voir figure III.3. Les protons de ces groupements de fortes masses molaires comportant des noeuds de réticulation peuvent être inclus dans chacune des trois fractions selon leur distance à un noeud de réticulation.

Le temps  $T_{2m}$  est identifié après extraction, ce temps est donc constitué des protons du réseau de polymère, que ce réseau soit relié au réseau global ou fasse partie de la fraction soluble. Cependant, l'extraction de la fraction soluble modifie de façon importante ce temps lorsque le taux de plastifiant est élevé, voir figure IV.19. Dans les compositions 6 et 7, dont le taux de plastifiant est faible, aucune variation significative de  $T_{2m}$  ou de  $T_{2s}$  n'est observée. L'influence du plastifiant sur la mobilité du réseau global est donc clairement mise en évidence.

Le temps  $T_{2s}$  est aussi diminué par l'extraction pour les propergols 15 et référence. Ceci suppose une influence de la fraction soluble sur les protons proches des noeuds de réticulation ou des charges. Une autre hypothèse est cependant probable. L'extraction de la fraction soluble entraîne le retrait d'un volume d'autant plus élevé que la quantité de plastifiant est importante. Une contraction de la microstructure a donc lieu, ce qui peut expliquer la diminution de mobilité observée jusque sur les protons de la fraction  $f_s$ . L'influence de cette contraction sur le comportement mécanique est mise en évidence au chapitre VI section 1.

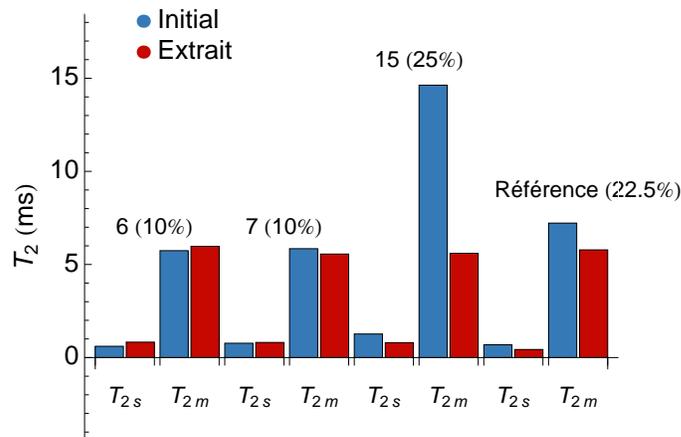


Figure IV.19 : Comparaison des temps de relaxation d'échantillons non modifiés et extraits

## Conclusion

L'interprétation des mesures réalisées en l'absence de déformation mécanique permet de délimiter l'influence de chaque élément de la microstructure sur la mobilité des protons et leur répartition. Une correspondance est déterminée entre les trois phases mises en évidence par leur différence de mobilité et la microstructure :

$T_{2s}$  protons des segments proches des charges ou des noeuds de réticulation

$T_{2m}$  protons des segments du réseau (ou de portions de réseau) éloignés des noeuds de réticulation

$T_{2l}$  protons des molécules de plastifiant et des segments de chaînes de polymère libre de faible masse molaire. Il est possible, si la taille des mailles est suffisamment importante, que des protons des segments du réseau ou de chaînes pendantes aient une mobilité similaire et soient donc attribués aux temps de relaxation longs.

Ces phases distinctes en RMN ne sont donc pas physiquement distinctes dans la microstructure. Il est alors difficile de comparer l'échelle de la mesure de résonance magnétique nucléaire à celle de caractérisation de la microstructure. La mesure à l'échelle du proton se situe à une échelle plus petite que la mesure de gonflement mais l'addition du signal sur l'ensemble de l'échantillon ne permet pas de distinguer les protons de mobilités proches mais d'origines variées.

Enfin, cette correspondance entre temps de relaxation et microstructure n'est qu'une hypothèse plausible d'interprétation issue de l'influence de chaque facteur sur la relaxation magnétique. Ce n'est en aucun cas un découpage arbitraire de la microstructure et il est certain que les limites de ces phases sont moins définies que ce qui est présenté ici.

## 4 EVOLUTION DES TEMPS DE RELAXATION AVEC LA DÉFORMATION

Il est supposé que la déformation macroscopique du matériau entraîne une modification des mobilités des segments des chaînes de polymère du liant. Il a été observé que le spectre des temps de relaxation du propergol présente un pic large et continu. Par conséquent, la modification de ce spectre induit par la déformation macroscopique peut être trop faible par rapport à la largeur du spectre de départ. L'interprétation de ces résultats est donc peu aisée.

### 4.1 Adéquation des modèles issus du plan d'expérience

La méthode d'exploitation des mesures dans le cadre du plan d'expérience est décrite en détail dans le chapitre II section 3.

Les pentes obtenues pour les coefficients  $f$  sont très faibles. Avant de pouvoir en faire une exploitation, il a été nécessaire de les multiplier par 100 afin d'accentuer les différences entre les valeurs. Il est donc clair que l'exploitation réalisée sur ces résultats relève de tendances observées et non de comportements précisément mis en évidence. De plus, il a été nécessaire d'appliquer une transformation aux pentes obtenues afin d'améliorer la détermination de l'influence des facteurs. Une transformation racine est appliquée aux pentes de  $f_s$  et  $f_l$  alors que la pente de  $f_m$  subit une transformation puissance de valeur 3.

Malgré ces transformations, les coefficients  $R_{\text{ajusté}}^2$  restent peu satisfaisants. Leurs valeurs sont 0.3, 0.64 et 0.77 pour les pentes des fractions  $f_s$ ,  $f_m$  et  $f_l$  respectivement. La figure IV.20 représente la valeur prédite en fonction de la valeur mesurée. La dispersion des valeurs des pentes de  $f_s$  est particulièrement importante et la prédiction du modèle est peu robuste. La droite de corrélation est plus marquée pour les pentes des fractions  $f_m$  et  $f_l$ .

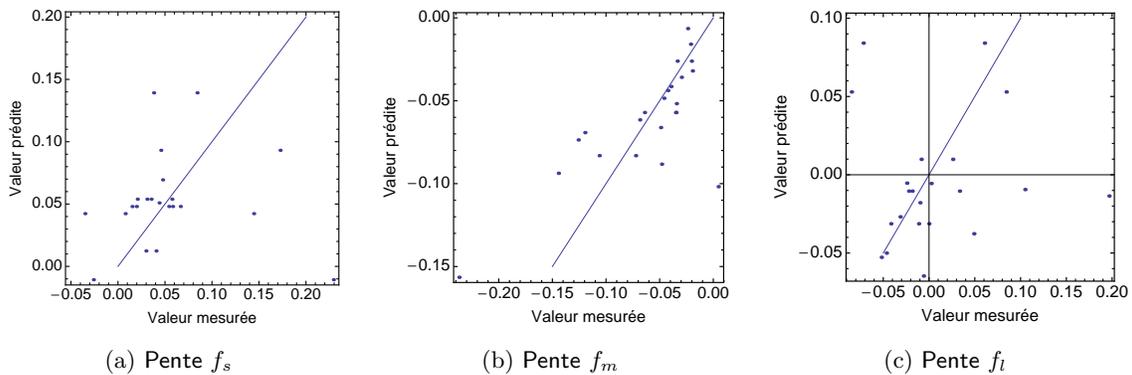


Figure IV.20 : Adéquation des modèles issus des pentes des coefficients  $f$

Une transformation puissance est appliquée aux mesures expérimentales des pentes de  $T_{2s}$ ,  $T_{2m}$  et  $T_{2l}$ , de valeur 0.43, 0.64 et 1.38 respectivement. Les coefficients de corrélation  $R_{\text{ajusté}}^2$  sont alors de 0.80, 0.49 et 0.73. La corrélation du modèle de la pente de  $T_{2s}$  est satisfaisante. Ceci est confirmé par la figure IV.21a. Bien que le modèle soit statistiquement

valide, la corrélation du modèle de la pente de  $T_{2m}$  est faible et la dispersion des résultats est importante, voir figure IV.21b. Enfin, malgré un bon coefficient de corrélation, le modèle de la pente de  $T_{2l}$  paraît approximatif, voir figure IV.21c.

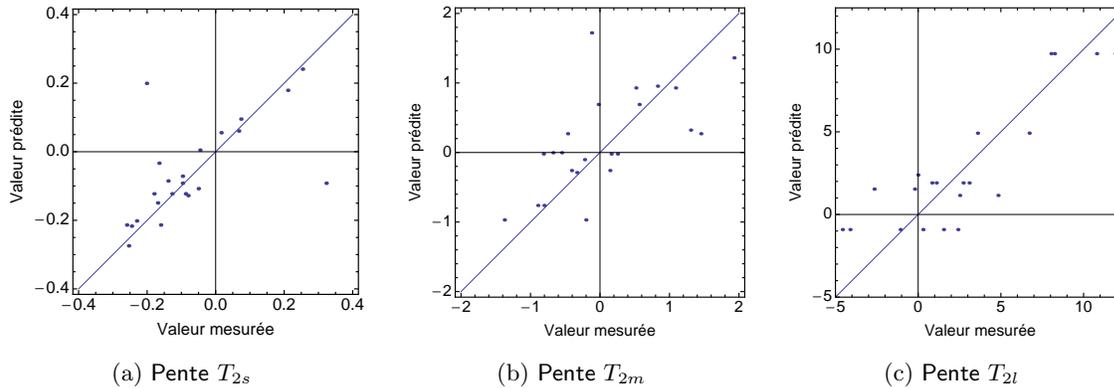


Figure IV.21 : Adéquation des modèles issus des pentes des coefficients  $T_2$

La valeur des pentes mesurées est faible et leur exploitation dans le cadre du plan d'expérience est donc difficile. Cependant, le fait que ces pentes soient faibles constitue une information. Les évolutions observées ne concernent qu'une petite partie des protons du matériau. En effet, l'application d'une contrainte mécanique macroscopique n'est pas équivalente à une déformation directe de la microstructure. Soumettre le matériau à une déformation uniaxiale entraîne une répartition hétérogène des contraintes dans la microstructure. Les zones fortement contraintes correspondent à environ 15% du liant. D'autres zones subissent une compression, voir chapitre III section 2. L'évolution de la mobilité des segments ne peut donc pas être similaire dans chacune de ces zones.

## 4.2 Influence du taux de charges

Le taux de charges est le facteur dont l'influence est la plus importante sur les pentes des coefficients  $f_s$  et  $T_{2s}$ . Il ne permet cependant pas d'exprimer l'ensemble des variations observées, ce qui explique la faible corrélation de la modélisation de ces deux pentes. La pente de la fraction  $f_s$  est positive quel que soit le matériau et la pente de  $T_{2s}$  est négative sur l'ensemble du domaine excepté une extrémité. Par conséquent, la proportion de segments peu mobiles augmente lorsque le matériau est déformé et la mobilité de ces segments est réduite.

De plus, la pente de  $f_s$  augmente lorsque le taux de charges augmente (figure IV.22a). Ceci est sans doute dû à l'amplification des déformations par les charges. Il convient maintenant de déterminer par quels mécanismes ces protons ont été transférés à la fraction  $f_s$ .

Le temps  $T_{2s}$  mesuré en l'absence de déformation diminue lorsque le taux de charges augmente, voir figure IV.15b. De plus, la pente de  $T_{2s}$  tend vers 0 lorsque le taux de charges augmente, voir figure IV.22b. Le temps  $T_{2s}$  tend vers la limite de mesure de la machine qui est proche de 0.1 ms et son évolution n'est donc plus mesurée correctement.

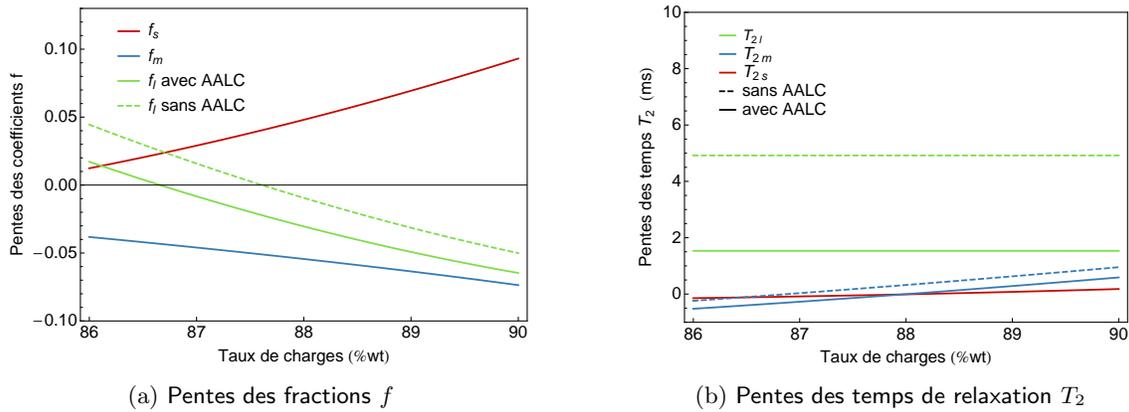


Figure IV.22 : Influence des charges sur la relaxation sous contrainte, rapport NCO/OH = 0.95, taux de plastifiant = 20%wt du liant

La pente de  $T_{2m}$  est proche de 0. Etant donné l'addition des erreurs de mesure et de modélisation ( $R_{ajusté}^2 = 0.49$ ), analyser la variation de  $T_{2m}$ , faible autour d'une valeur nulle, pourrait être équivalent à vouloir examiner du bruit.

La pente de la fraction  $f_m$  est négative quelle que soit la composition. La proportion de protons intermédiaires diminue lorsque l'échantillon est déformé. Trois hypothèses sont proposées :

- La mobilité des protons de la fraction  $f_m$  est réduite en raison de l'étirement du réseau. Ces protons font alors partie de la fraction  $f_s$ .
- Des portions de réseau sont immobilisées entre les charges qui se réarrangent en fonction de la déformation. Le réseau subit une compression et la mobilité de ses segments diminue. Ces protons font alors partie de la fraction  $f_s$ .
- A l'opposé, la déformation entraîne une rupture de certaines liaisons et crée des chaînes pendantes. Dans ce cas, les protons font partie de la fraction  $f_l$ . L'hypothèse de la rupture progressive de liaisons à l'intérieur d'une chaîne ou sur la surface de la charge lorsque le matériau est déformé a été proposée par Bueche (Bueche, 1960) afin d'expliquer l'effet Mullins et est schématisée sur la figure IV.23.

Il est probable que la quasi-constance du temps  $T_{2m}$  soit due à la concurrence de ces trois mécanismes. De plus, la diminution de  $f_m$  est accentuée par la quantité de charges. Cependant, cette observation ne permet pas de favoriser une des hypothèses. Un fort taux de charges implique un étirement et une compression du réseau plus importants, suivant la position dans la microstructure de la portion de réseau considérée. Dans ce cas, il est non seulement probable que la mobilité de certains segments soit réduite mais aussi que des liaisons soient rompues.

Enfin, la pente de  $T_{2l}$  est positive et dépend de la présence d'agents d'adhésion. La mobilité des segments les plus mobiles a donc tendance à augmenter lorsque le matériau est déformé. Cependant, une grande partie des pentes des fractions  $f_l$  sont négatives. L'augmentation observée de  $T_{2l}$  peut être une conséquence de la diminution de protons dans cette fraction.

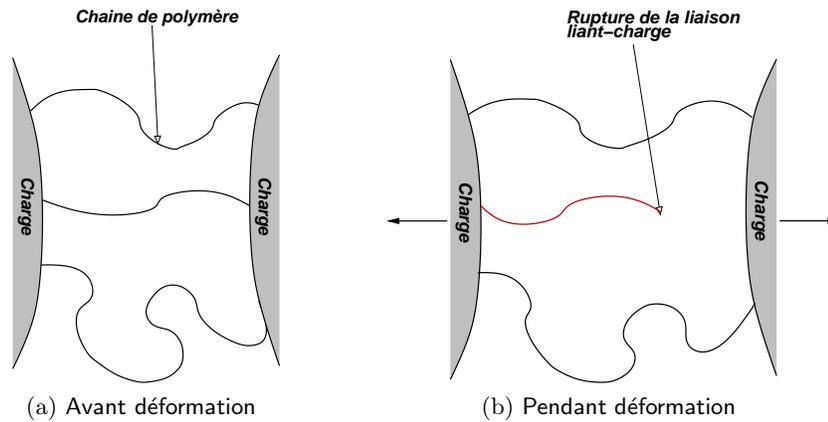


Figure IV.23 : Mécanisme de rupture des liaisons liant-charge pendant la déformation

En effet, si une partie des protons de  $f_l$  est comprimée entre les charges ou les mailles du réseau, la partie restante correspond aux molécules moins susceptibles d'être contraintes, c'est-à-dire les molécules de plastifiant ou de polymère de faible masse molaire. Dans ce cas, le temps moyen mesuré augmente.

L'influence des charges et des agents d'adhésion fournit des indications supplémentaires. La pente de  $f_l$  diminue fortement avec le taux de charges et la pente de  $T_{2l}$  est affaiblie lorsque la composition contient des agents d'adhésion. Comme discuté précédemment dans la section 3.3, la présence des agents d'adhésion est supposée augmenter le volume effectif des charges et concentrer la réticulation autour de celles-ci. L'hypothèse de la compression des protons mobiles entre les charges ou les mailles du réseau étiré est donc favorisée.

Cette hypothèse d'interprétation ne peut convenir lorsque la pente de la fraction  $f_l$  est positive, c'est-à-dire lorsque le taux de charges est faible. Une augmentation de la proportion de  $f_l$  signifie qu'une partie des segments présente une augmentation de mobilité suffisante pour changer de phase. L'étude de l'influence des autres facteurs du plan d'expérience sur  $f_l$  est nécessaire avant de pouvoir conclure.

### 4.3 Influence du rapport NCO/OH

Le rapport NCO/OH n'a pas d'influence sur l'évolution de la relaxation de la fraction  $f_s$  en fonction de la déformation, voir figure IV.24. Bien que ce facteur ait une influence sur l'état initial des protons les moins mobiles, il ne modifie pas leur évolution avec la contrainte.

La pente de la fraction  $f_m$  diminue lorsque le rapport NCO/OH augmente. En effet, si la masse entre ponts diminue, les segments du réseau sont contraints à des déformations relativement faibles. Or, la déformation occasionne un transfert de protons de  $f_m$  vers  $f_s$  et  $f_l$ , voir section précédente. Donc, à une déformation donnée, la quantité de protons appartenant à  $f_m$  diminue lorsque le rapport NCO/OH augmente.

Le comportement de la fraction  $f_l$  en fonction du rapport NCO/OH est sujet à de fortes interactions. En présence d'un fort taux de charges, une diminution de la pente de la fraction

$f_l$  est observée. L'augmentation de la densité de réticulation entraîne une diminution de la taille moyenne des mailles et donc une diminution du volume disponible pour les protons les plus mobiles du réseau ou des molécules libres. Or le volume occupé par les charges étant maximal, une partie des segments de la fraction  $f_l$  est contrainte.

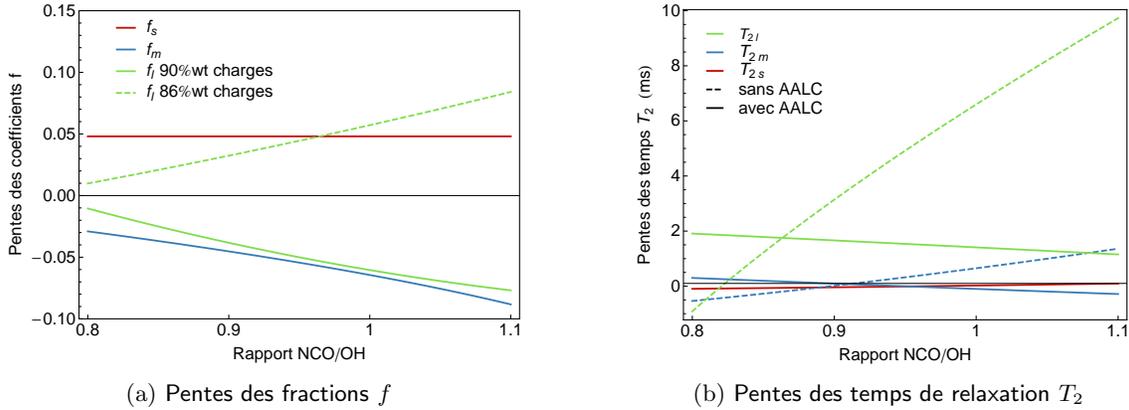


Figure IV.24 : Influence du rapport NCO/OH sur la relaxation sous contrainte, taux de charges = 88%wt, taux de plastifiant = 20%wt du liant

Lorsque le taux de charges est minimal, la pente de la fraction  $f_l$  est positive et augmente en fonction du rapport NCO/OH. La faible valeur du taux de charges implique que le volume disponible pour le réseau et la fraction soluble est important. Il a été déterminé que l'augmentation du rapport NCO/OH a pour conséquence de diminuer les valeurs de  $f_l$  et  $T_{2l}$  mesurées sans déformation, voir section 3.2. Il est donc envisageable que la déformation permette un réarrangement des chaînes de polymère de façon à diminuer les contraintes internes. L'hypothèse proposée par Dannenberg et Brennan (1966) est que les chaînes glissent à la surface des charges afin d'accomoder la déformation, voir figure IV.25. Ces réarrangements moléculaires permettent de répartir les contraintes de façon plus homogène entre les chaînes et donc augmentent la taille des mailles. Dans ce cas, la forte augmentation du temps  $T_{2l}$  en l'absence d'agents d'adhésion est logique, voir figure IV.24b.

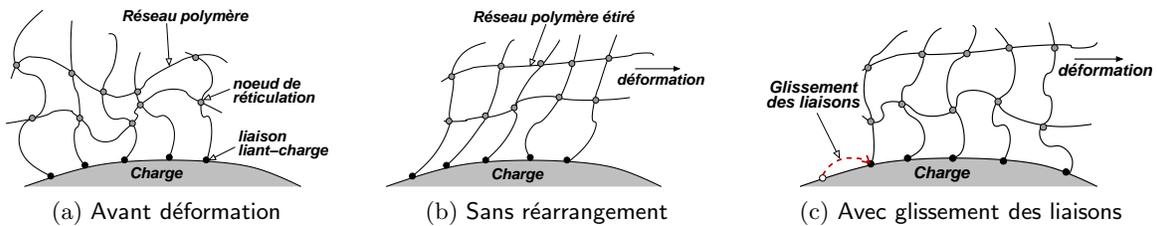


Figure IV.25 : Mécanisme de glissement des liaisons liant-charge pendant la déformation

#### 4.4 Influence du taux de plastifiant

Le taux de plastifiant n'est un facteur prépondérant dans aucun des modèles obtenus pour les pentes des temps de relaxation, voir figure IV.26b. L'évolution de la mobilité des différentes phases n'est donc pas liée à la quantité de plastifiant, malgré son influence sur l'état initial du système.

Ce facteur n'a pas non plus d'influence sur la pente du coefficient  $f_l$ , voir figure IV.26a. Cependant, il convient d'examiner ces résultats avec précaution. Etant donné que les molécules de plastifiant sont mesurées et attribuées à la fraction  $f_l$ , il est malaisé de déterminer leur action sur les autres molécules de cette fraction.

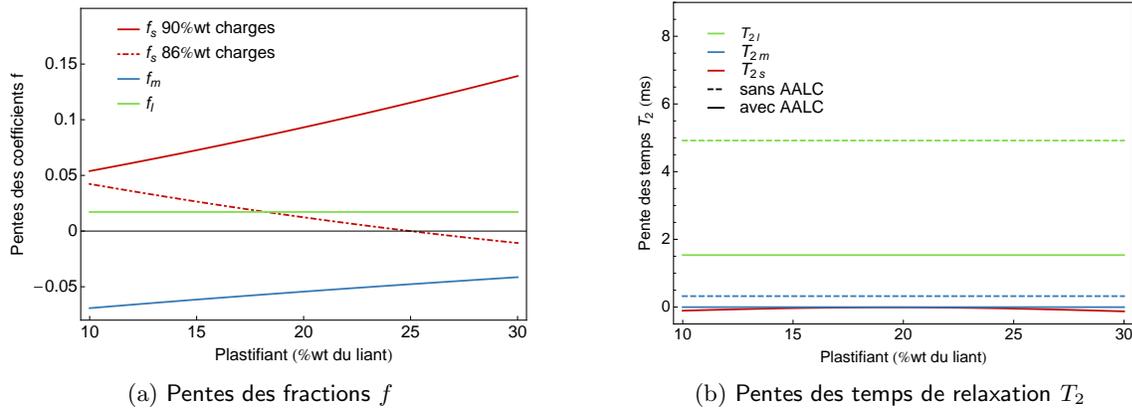


Figure IV.26 : Influence du taux de plastifiant sur la relaxation sous contrainte, taux de charges = 88%wt, rapport NCO/OH = 0.95

L'influence du taux de plastifiant sur la pente de la fraction  $f_m$  paraît cohérente. Les segments sont moins susceptibles d'être immobilisés si les molécules de plastifiant facilitent les mouvements moléculaires. La pente de  $f_m$  se rapproche de la valeur nulle lorsque le taux de plastifiant augmente. L'hypothèse d'un transfert des protons de  $f_m$  vers  $f_s$  est donc favorisée.

Le comportement de  $f_s$  fait apparemment appel à d'autres mécanismes. Cependant, la corrélation du modèle est très faible et le poids de l'interaction entre les taux de charges et de plastifiant dans ce modèle est élevé. Par conséquent, aucune déduction ne peut être faite de ce comportement.

#### Conclusion

L'influence des facteurs du plan d'expérience sur la relaxation magnétique du matériau déformé est nettement moins directe que leur influence sur l'état initial du système. Cependant, certains micromécanismes de déformation apparaissent probables.

Tout d'abord, l'influence des charges est prépondérante sur l'évolution de la microstructure au cours de la déformation. Le volume occupé par ces charges constitue un encombrement conséquent de la microstructure. De plus, le réarrangement des charges au cours de la déformation a de fortes conséquences sur les contraintes subies par certaines parties du liant.

Ces conclusions sont à mettre en relation avec la simulation de microstructure réalisée au chapitre III section 2.

Les hypothèses de déformation proposées sont alors :

- étirement du réseau en traction dans les zones de fortes contraintes,
- compression du réseau et de la fraction soluble entre les charges pour d'autres zones de la microstructure,
- compression de la fraction soluble dans le réseau étiré,
- création de chaînes pendantes par rupture des liaisons entre les chaînes ou à la surface des charges,
- glissement des liaisons sur la surface des charges.

Ces mécanismes sont fortement dépendants de la composition du matériau. Ainsi le glissement de liaisons sur la surface des charges ne peut avoir lieu qu'en l'absence d'agents d'adhésion et la compression du réseau et de la fraction soluble est fortement dépendante du taux de charges.

Si ces mécanismes ne sont pour l'instant que des hypothèses, l'étude du comportement macroscopique réalisée dans les chapitres V et VI devrait permettre de les préciser.

## 5 CONCLUSION

La mesure de relaxation en RMN sans déformation apporte un grand nombre d'informations sur les hétérogénéités dans le liant et trois phases distinctes sont identifiées. Schématiquement, ces phases correspondent (i) aux segments proches de charges ou des noeuds de réticulation, (ii) aux segments du réseau (ou de portions de réseau) éloignés des noeuds de réticulation et (iii) aux molécules de plastifiant et aux segments de chaînes de polymère libre de faible masse molaire. La correspondance entre les temps de relaxation mesurées et les types de segments permet d'aborder l'influence de la déformation avec des éléments établis.

Cependant, il est particulièrement difficile d'interpréter les mesures de relaxation des matériaux déformés. L'influence de la déformation mécanique macroscopique sur la mesure de relaxation à l'échelle du proton est faible. Une diminution de la mobilité des segments de la fraction la moins mobile est mesurée alors que la fraction de ces segments augmentent lorsqu'une déformation mécanique est appliquée. Les fractions des autres phases du liant diminuent. L'identification de mécanismes physiques reste cependant hypothétique et les mécanismes proposés doivent donc être confirmés par des essais complémentaires. Ils seront discutés durant l'interprétation des essais d'analyse mécanique dynamique du chapitre V.

## Chapitre V

# Nonlinéarité du comportement macroscopique quasi-statique avec prédéformation uniaxiale

Les mesures de propriétés viscoélastiques d'un matériau sont généralement effectuées avec un spectromètre mécanique, couramment appelé viscoanalyseur. La spectrométrie mécanique est plus connue sous le nom anglais de *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA) ou *Dynamic Mechanical Thermal Analysis* (DMTA) lorsque l'influence d'une variation de température est mesurée.

L'objectif de ce chapitre est d'une part de caractériser l'ensemble des compositions du plan d'expérience dans le domaine linéaire et d'autre part de mesurer l'influence d'une prédéformation uniaxiale sur le comportement.

Un modèle phénoménologique liant les modules de conservation et de perte à la valeur de la prédéformation est proposé. La corrélation entre ce modèle et les mesures expérimentales est discutée en terme d'intervalles de confiance. Les micromécanismes de déformation à l'origine de la non linéarité en fonction de la prédéformation sont discutés et le lien avec les mesures de relaxation en RMN est mis en évidence.

De plus, l'influence de la prédéformation sur le comportement mesuré en DMTA permet de mettre en évidence les relations entre la fraction soluble et le réseau de polymère durant la déformation.

## 1 COMPORTEMENT DES ÉLASTOMÈRES CHARGÉS MESURÉ PAR DMA

L'analyse de la littérature réalisée dans cette section est dédiée aux connaissances acquises sur le comportement des élastomères *chargés* en réponse à des sollicitations sinusoïdales. Après un rappel des principes de la mesure de DMA, l'influence des charges et les non linéarités spécifiques aux élastomères chargés sont étudiées en détail.

### 1.1 Principe de la mesure de DMA avec prédéformation

Bien que l'essai soit dénommé analyse mécanique dynamique, le comportement mesuré en DMA est en réalité quasi-statique. Le spectromètre mécanique soumet un échantillon à des oscillations harmoniques d'amplitude de déformation et de fréquence constantes de la forme :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_a \sin(\omega t).$$

La réponse en contrainte est ensuite mesurée. Lorsque le comportement est stabilisé, une réponse du type de celle de la figure V.1 est obtenue. Et lorsque le matériau testé est viscoélastique linéaire, la contrainte réponse est décrite par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_a \sin(\omega t + \delta)$$

où  $\delta$  est l'angle de déphasage tel que représenté sur la figure V.1. Cet essai est généralement réalisé sans prédéformation. Les quantités  $\epsilon_0$  et  $\sigma_0$  sont alors nulles.

Les grandeurs directement résultantes de l'essai sont la norme du module complexe  $|E^*|$  et le facteur de perte  $\tan \delta$ . La rigidité apparente du matériau est égale au rapport des amplitudes des oscillations de contrainte et de déformation,  $\sigma_a/\epsilon_a$ . On la note  $|E^*|$ . Quelle que soit la prédéformation, la norme du module complexe ne dépend que des oscillations de la sollicitation et de la réponse. Le facteur de perte est la tangente du déphasage  $\delta$  entre les deux signaux.

Les propriétés matériaux déduites de ces grandeurs sont le module réel ou module de conservation,  $E'$ , et le module de perte,  $E''$ , composantes du module complexe  $E^* = E' + iE''$ , grâce aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} |E^*| &= \sqrt{E'^2 + E''^2} \\ \tan \delta &= \frac{E''}{E'} \end{aligned}$$

Le module de conservation  $E'$  correspond au rapport entre la composante de la contrainte en phase avec la déformation imposée et la déformation. C'est une mesure de l'énergie élastique emmagasinée par cycle de déformation.

Le module de perte  $E''$  est le rapport entre la partie de la contrainte en opposition de phase avec la déformation et la déformation. C'est une mesure de l'énergie dissipée ou perdue en chaleur par cycle de déformation (Medalia, 1978).

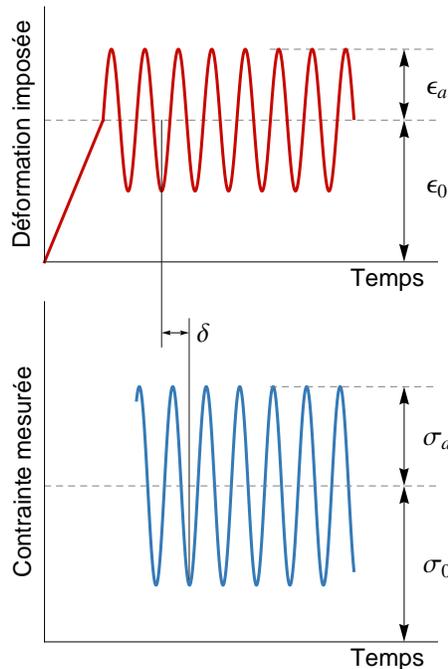


Figure V.1 : Représentation de la déformation imposée et de la contrainte mesurée dans le cadre d'un essai de DMA

Le facteur de perte  $\tan \delta$  est une mesure de l'énergie perdue par rapport à l'énergie stockée dans la déformation cyclique (Wang, 1998).

L'essai de DMA mesure donc le comportement viscoélastique des matériaux testés. Il permet de différencier l'évolution du comportement élastique de celle du comportement visqueux dans le cas d'un comportement viscoélastique linéaire. Les résultats doivent donc être examinés avec précaution dans le cas des matériaux non linéaires. Cependant, cette exploitation constitue une schématisation du comportement qui peut permettre d'étudier une non linéarité, en gardant à l'esprit que le calcul de  $E'$  et  $E''$  ne garantit pas une division nette du comportement en partie élastique et partie visqueuse.

## 1.2 Influence des charges

L'ajout des charges modifie fondamentalement les propriétés viscoélastiques du matériau (Medalia, 1978). La mobilité des chaînes est affectée par le volume occupé par les particules mais aussi par l'adhésion du liant sur la surface de ces charges. D'après la classification de Payne (1962b), l'amélioration du comportement par les charges peut être décomposée en trois facteurs :

- l'action hydrodynamique due au volume occupé par les charges dans la structure qui entraîne une amplification des déformations (Mullins et Tobin, 1965). Les charges étant indéformables, la déformation moyenne dans le liant est supérieure à la déformation macroscopique, voir l'étude de la microstructure du le chapitre III section 2.

- les liaisons chimiques fortes entre les charges et les molécules de polymère du liant qui diminuent la mobilité de celles-ci et augmentent globalement la densité de réticulation du matériau.
- la présence d'un réseau de charges du à des liaisons chimiques de faible énergie entre les charges qui se détruit lorsqu'une déformation mécanique est appliquée (Kraus, 1984).

Les modules de conservation et de perte d'un élastomère chargé sont plus élevés que celui de l'élastomère pur (Adicoff et Lepie, 1970, Fletcher et Gent, 1957, Wang, 1998). La figure V.2 représente un essai de DMTA réalisé sur le propergol de référence (voir chapitre I section 1.3) et le liant de ce propergol pour  $\varepsilon_0 = 0$ . Les oscillations ont une fréquence de 7.8Hz et une amplitude  $\varepsilon_a$  de 0.04%. Les résultats indiquent en effet que le propergol a un module complexe plus important que le liant plastifié.

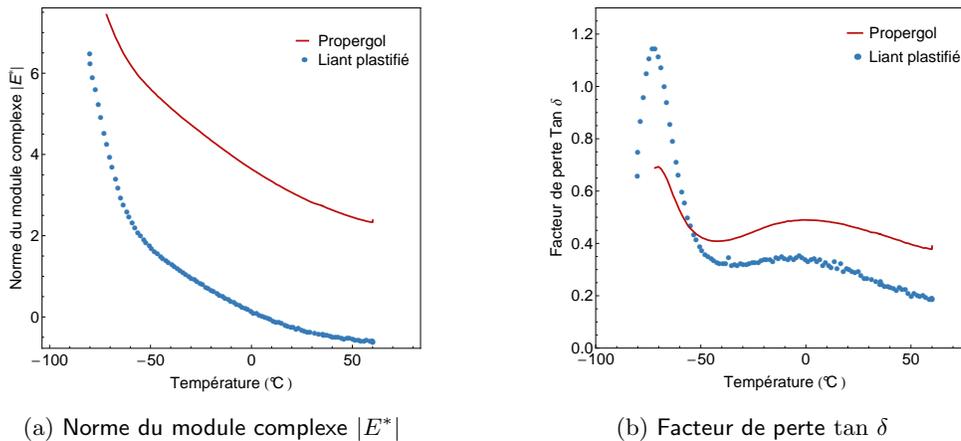


Figure V.2 : Illustration de l'influence des charges sur le comportement viscoélastique

De plus, l'influence des charges sur  $\tan \delta$  est fortement dépendante de la température, voir figure V.2. Autour de la température de transition vitreuse, la présence de charges diminue  $\tan \delta$ , ce qui s'explique par la diminution de la quantité de polymère dans le matériau due à l'introduction des charges (Wang, 1998). Aux températures supérieures à la température de transition vitreuse, la présence de charges augmente  $\tan \delta$ . Cette augmentation dépend de l'adhésion du polymère sur les charges. Cette observation sera détaillée section 1.5.

L'amplification des déformations par les charges est universellement admise mais n'est pas toujours aisée à quantifier. Les deux autres facteurs de la classification de Payne restent l'objet de discussions. L'hypothèse généralement admise est la combinaison des deux mécanismes, un mécanisme de glissement des chaînes à l'interface liant-charges (Dannenberg et Brennan, 1966) qui augmente alors de façon considérable l'énergie dissipée et un mécanisme de destruction et reconstruction d'un réseau de charges par les oscillations de déformation (Kraus, 1984, Medalia, 1978). Ces mécanismes sont discutés dans le cas des propergols dans la section 1.3.

### 1.3 Sensibilité à l'amplitude de la déformation dynamique (effet Payne)

Il a été montré dès les années 1940 (Gehman et al., 1941) que l'augmentation d'amplitude dynamique lors de la mesure provoque de fortes diminutions du module complexe. La figure V.3 illustre cette non linéarité observée sur le propergol de référence (voir chapitre I section 1.3) à température ambiante,  $\varepsilon_0 = 0$  et différentes fréquences. Les modules de conservation et de perte diminuent lorsque l'amplitude de la déformation  $\varepsilon_a$  augmente. L'amplitude de la variation dépend de plus de la fréquence et de la température.

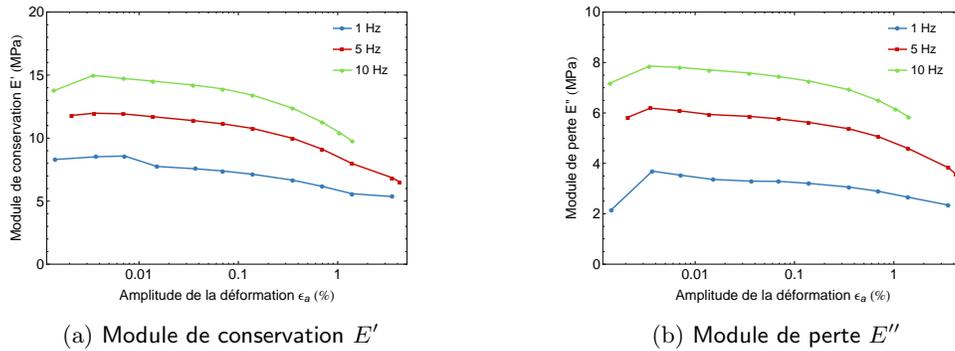


Figure V.3 : Illustration de l'effet Payne observé sur un propergol à différentes fréquences

Cet aspect du comportement est souvent appelé effet Payne à la suite des études détaillées de Payne (1962a). Cet effet est absent dans les caoutchoucs non chargés, il est donc directement lié à la présence des charges. Deux approches ont été proposées pour expliquer ce comportement.

La première est basée sur le comportement des charges et attribue l'effet Payne à un mécanisme de rupture et reconstruction du réseau de particules de noir de carbone (Kraus, 1984, Ulmer, 1996, Ulmer et al., 1974). Une des raisons de cette interprétation est que cette diminution du module ne résulte pas d'un endommagement irréversible. Si l'échantillon reste au repos suffisamment longtemps, le module initial à faible amplitude peut être de nouveau observé. A faible amplitude de déformation, le module dynamique dépend de la capacité des charges à former une structure et de l'aire surfacique totale des charges. Aux amplitudes moyennes, le module diminue progressivement suivant la destruction du réseau de charges. A amplitudes élevées, le réseau est rompu et les particules ont principalement un effet hydrodynamique. De nombreux modèles ont été développés à partir de la même hypothèse et sont revus de façon détaillée par Heinrich et Klüppel (2002). Ces théories sont cependant peu satisfaisantes du point de vue de la dissipation. Des mécanismes tels que le glissement de chaînes à la surface des charges ou la libération de polymère occlus sont envisagés (Heinrich et Klüppel, 2002).

La deuxième approche d'interprétation de l'effet Payne se propose de modéliser l'évolution des liens entre les charges et l'élastomère (Maier et Göritz, 1996). Un mécanisme de glissement des chaînes sur la surface des charges a en effet été proposé comme étant à l'origine des dissipations dans un matériau chargé (Dannenberg et Brennan, 1966, Osman et Atallah, 2005). Le modèle moléculaire de Maier et Göritz (1996) apporte une interprétation physique

pertinente de l'influence de la température mais sa validité est limitée lorsque le taux de charges augmente (Clement et al., 2005a,b).

Stacer et al. (1990) et Stacer et Husband (1990) indiquent que pour des propergols qui contiennent des particules non renforçantes, i.e. des particules n'ayant pas de forte interaction avec le liant, l'existence d'un mécanisme lié au réseau de charges est difficile à envisager. En effet, les particules du propergol ne forment pas de structure d'agglomérats. Le réseau, constitué de charges et de polymère lié, ne peut pas être rompu par une déformation mécanique sans endommager irréversiblement le matériau. Il est de plus montré que le taux de réticulation du liant ainsi que les agents d'adhésion utilisés influencent fortement la non linéarité du matériau en fonction de l'amplitude de la déformation. Le glissement et la reformation de liens entre les chaînes et les charges permet une réorganisation du polymère en fonction de la déformation et donc l'atteinte d'un nouvel état d'équilibre. Ces observations indiquent que la théorie du glissement des molécules de polymère sur les charges comme mécanisme de dissipation est favorisée.

Les deux mécanismes proposés peuvent cependant avoir lieu simultanément dans les propergols. L'étude expérimentale réalisée dans la section 2.5 devrait apporter des éléments d'informations sur l'origine de cette non linéarité.

#### 1.4 Sensibilité à la prédéformation

##### Effet de la prédéformation sur le comportement du propergol

Les phénomènes décrits précédemment établissent que le comportement dynamique est fortement dépendant des conditions d'expérimentation. Medalia (1978) indique qu'il est important de mesurer les propriétés d'un élastomère chargé dans le contexte de l'utilisation qui en sera faite, aux mêmes déformations et températures (ou fréquences). Cependant lors de grandes amplitudes de déformations dynamiques, l'échauffement engendré dans l'élastomère atteint des niveaux qui ne permettent pas une mesure correcte. La solution utilisée, par exemple par Adicoff et Lepie (1970), consiste à superposer à une prédéformation des oscillations de faible amplitude. Cette méthode permet de mesurer les propriétés viscoélastiques réelles en grandes déformations jusqu'à la rupture.

La déformation imposée est alors de la forme  $\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_a \sin(\omega t)$  où  $\epsilon_0$  non nulle est la valeur de la prédéformation. Le déphasage et le module complexe ne sont calculés que sur la partie sinusoïdale du signal. Ainsi, ces valeurs sont constantes en fonction de la prédéformation si le comportement est linéaire. L'application d'une prédéformation doit être considérée comme un changement de cadre de mesure mais n'intervient pas réellement dans le déroulement de l'essai de DMA. Dans le cas des propergols viscoélastiques, le module complexe et le déphasage varient de façon importante selon la prédéformation. Ceci confirme un comportement fortement non linéaire.

Les modules de cisaillement de conservation d'un propergol, d'un caoutchouc chargé au noir de carbone et d'un Solithane 113<sup>®</sup> (élastomère utilisé comme liant dans les propergols américains) ont été mesurés en fonction de la prédéformation en tension (jusqu'à environ 7%) par Adicoff et Lepie (1970), voir figure V.4. Le module du propergol montre une forte augmentation alors que celui du caoutchouc chargé diminue et que celui du Solithane

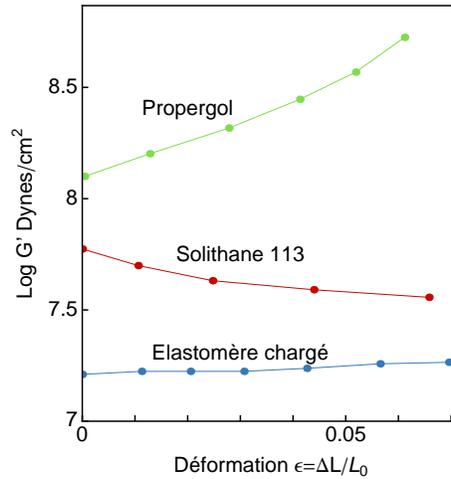


Figure V.4 : Effet de la prédéformation sur le module de conservation en cisaillement d'un élastomère chargé au noir de carbone, d'un propergol et d'un polymère (Solithane 113) (Adicoff et Lepie, 1970)

augmente faiblement. Il est de plus montré que la relaxation de la contrainte de tension n'influence pas suffisamment les résultats pour expliquer cette forte augmentation (Adicoff et Lepie, 1970).

### Comparaison avec le comportement d'élastomères chargés

Cette procédure expérimentale a aussi été discutée pour des élastomères non chargés (Davies et al., 1996, Mason, 1959) et des élastomères chargés au noir de carbone ou avec des particules de silice (Arai et Ferry, 1986, Busfield et al., 2000, Dutta et Tripathy, 1990, Meinecke et Maksin, 1981, Sullivan et Demery, 1982, Voet et Morawski, 1974, Warley et al., 2007).

Voet et Morawski (1974) ont effectué ces mesures sur des élastomères chargés à la silice (33%). Une faible diminution du module est observée jusqu'à 50% de prédéformation. Cette diminution est attribuée à la rupture du réseau de charges. Le module augmente ensuite jusqu'à la déformation maximale atteinte, environ 200%.

La variation de module statique durant un essai de traction a été attribuée au fait que le réseau atteint son élongation maximale (Mark et al., 2004, Mullins, 1959, Treloar, 1975). Le réseau a une élongation maximale qui dépend logiquement de sa densité de réticulation. En effet, le nombre de points "fixes" dans le réseau limite les réarrangements moléculaires possibles. Cette explication est utilisée dans le cas de l'augmentation des modules de conservation et de perte avec la prédéformation (Busfield et al., 2000, Dutta et Tripathy, 1990, Voet et Morawski, 1974). L'augmentation progressive du nombre de chaînes en traction correspond à l'augmentation progressive des modules de l'échantillon.

La différence de taux de charges entre ces matériaux et le propergol pourrait permettre d'expliquer la déformation beaucoup plus importante supportée par l'élastomère chargé. Ainsi le module complexe d'un élastomère chargé n'augmente qu'à partir d'un taux de charges de 50% alors que le module du propergol s'élève dès 1% de prédéformation. Dans ce cas,

l'influence du taux de charges est expliquée par l'effet d'amplification de la déformation, comme indiqué dans la section 1.2. Ainsi, la non linéarité peut apparaître à des déformations macroscopiquement plus faibles. Le propergol qui a un taux de charges très élevé présente le même comportement que l'élastomère chargé, mais à des niveaux de déformation très inférieurs.

Meinecke et Maksin (1981) ont montré que le facteur de perte diminue lorsque la prédéformation augmente. Ces variations sont reliées à celles de l'énergie perdue par cycle, qui augmente à partir d'un certain seuil de déformation. La variation de la partie visqueuse du comportement lorsque la prédéformation augmente est moins décrite que la variation de la partie élastique.

### 1.5 Influence de la température

Comme indiqué dans le chapitre I section 2.2, l'étude du comportement en fonction de la température est équivalente à son étude en fonction de la fréquence, lorsque la fréquence reste faible. L'équivalence temps-température est en effet vérifiée pour le propergol, au moins dans le domaine étudié ici. Ainsi l'augmentation du module complexe en fonction de la fréquence, observée sur la figure V.3a, peut être mise en relation avec l'augmentation du module lorsque la température diminue, voir figure V.2a. Dès lors, seul le comportement en fonction de la température sera donc détaillé.

Il est rappelé que l'hypothèse de la mesure de DMTA est que le couplage thermo-mécanique n'engendre pas une élévation de la température suffisante pour perturber le comportement mesuré. Dans un matériau fortement hétérogène, une élévation locale de température pourrait occasionner une modification du comportement localisée. La mesure macroscopique est supposée rester relativement insensible à cet échauffement local.

### De l'élastomère vitreux au plateau caoutchoutique

Le comportement viscoélastique des propergols est décomposé en trois domaines en fonction de la température, voir figure V.2.

Dans la région vitreuse, à des températures inférieures à la température de transition vitreuse, les modules de conservation et de perte sont constants. La valeur des modules dépend des mouvements de faible amplitude des segments de chaînes de polymère et n'est donc pas affectée par la densité de réticulation. Le taux de charges semble cependant avoir une influence sur la valeur des modules vitreux (Min et Kelley, 1990).

Le facteur de perte  $\tan \delta$  présente un premier pic à une température proche de la température de transition vitreuse. Cette température n'est influencée ni par le taux de charges, ni par le taux de réticulation. Elle peut cependant évoluer légèrement en fonction des caractéristiques de la sollicitation imposée telles que la fréquence ou l'amplitude des oscillations de déformation. Ce n'est donc pas une *mesure* de la température de transition vitreuse (Halary et Lauprêtre, 2006).

Dans la région de transition, entre la transition vitreuse et le régime caoutchoutique, le module de conservation diminue lorsque la température augmente. Cette diminution est attribuée à une augmentation de la mobilité des segments. Dans cette région,  $\tan \delta$  présente

un deuxième pic. L'origine physique de ce deuxième pic est discutée ci-dessous.

Enfin, dans la région caoutchoutique, à des températures élevées, la valeur de  $E'$  est principalement régie par la densité de réticulation. Si la densité de réticulation est élevée, la cohésion du matériau est maintenue aux fortes températures et le module de conservation atteint une valeur plateau. Si la densité de réticulation est nulle, le matériau est en réalité un liquide visqueux. L'augmentation de la température entraîne alors un écoulement progressif des chaînes et le module de conservation tend vers une valeur nulle. De la même façon,  $\tan \delta$  atteint une valeur plateau ou tend vers l'infini en fonction de la densité de réticulation.

### Comportement de $\tan \delta$ aux températures élevées

Un deuxième pic d'amplitude variable est observé à température relativement élevée, dans la région de transition, par exemple par Adicoff et Lepie (1970). Ce pic est connu mais son origine n'est pas établie de façon claire. Deux hypothèses sont généralement avancées.

**Hypothèse 1** La présence de deux domaines physiquement distincts dans la microstructure est mise en évidence dans des matériaux polyuréthanes. Une phase est constituée de l'agglomération de segments rigides tandis que l'ensemble des segments souples constitue une deuxième phase. Ces matériaux présentent aussi deux pics de  $\tan \delta$  qui sont attribués à la transition de ces deux domaines (de la Fuente et al., 2003). Aux faibles températures, le pic de  $\tan \delta$  est attribué à la transition vitreuse de la phase souple. A des températures plus élevées, un ou deux pics de relaxation sont mesurés sur la courbe du module de perte  $E''$  ou de  $\tan \delta$  suivant la quantité de phase rigide (Brunette et al., 1981, Brunette et MacKnight, 1982). L'interface entre les phases souples et rigides augmente avec la température et modifie ces mécanismes de relaxation (Etienne et al., 1994). Il est de plus précisé que la présence de noeuds de réticulation dans la phase souple ne permet pas cette ségrégation des domaines et donc cette interprétation de  $\tan \delta$  (Brunette et al., 1981).

Cette observation a été adaptée au cas des élastomères chargés en supposant que la ségrégation à une échelle faible soit située à l'interface liant-charge. La couche de polymère vitreux située autour de la charge subit une relaxation à une température très élevée comparée à celle de la transition vitreuse du liant (Dutta et al., 1990, Dutta et Tripathy, 1992). Cette interprétation a été proposée dans le cas de propergols (Cerri et al., 2009).

**Hypothèse 2** Il a été proposé dans le cas de mélanges de polybutadiène réticulé et libre que ce pic de  $\tan \delta$  ait pour origine l'écoulement terminal des chaînes de polymère libre (Robertson et Roland, 2008, Sidorovich et al., 1971). Un comportement identique du facteur de perte a été observé pour des réseaux contenant des chaînes libres, non chargés (Ndoni et al., 1998, Urayama et al., 2001) et chargés (Zhu et al., 2005). Les chaînes se déplacent dans le réseau grâce au mécanisme de reptation proposé dans le modèle de dynamique moléculaire du tube (De Gennes, 1979, Doi et Edwards, 1986). Ce modèle du tube est en accord avec les temps de relaxation caractéristiques déduits des mesures de  $\tan \delta$  en fonction de la fréquence.

Il est particulièrement intéressant de remarquer que ce pic dépend de la mobilité de l'ensemble de la macromolécule. L'amplitude du pic dépend de la quantité de chaînes libres alors que la température du pic est fortement influencée par la masse molaire des molécules libres (Min et Kelley, 1990, Sidorovich et al., 1971). Le temps de relaxation caractéristique,

lié à la température du pic par l'équivalence temps-température, voir chapitre I section 2.2, dépend de même de la masse molaire des molécules libres (Ndoni et al., 1998) mais aussi de la taille de maille du réseau (Urayama et al., 2001). Une fois que l'écoulement terminal a eu lieu, le facteur de perte a une valeur identique au facteur de perte du réseau sans polymère libre (Sidorovich et al., 1971). Cette hypothèse a été testée grâce à des mesures de DMA du liant du propergol avant et après extraction. Les résultats de ces essais sont présentés au paragraphe suivant.

**Essai réalisé sur un liant de propergol** Le comportement viscoélastique du liant du propergol a été mesuré en DMA avant et après extraction (figure V.5). Le deuxième pic disparaît complètement après extraction. Des propergols et élastomères de même nature ont montré le même comportement (Mathew et al., 2008). Lorsque l'élastomère est fortement réticulé donc sans polymère libre, aucun deuxième pic n'est visible sur la courbe de  $\tan \delta$ , ce qui tend à confirmer l'hypothèse 2. La valeur de  $\tan \delta$  après le deuxième pic n'a été pas mesurée, étant donnée la plage de température choisie pour l'essai. Cette température est en effet limitée pour des raisons de sécurité évidentes mais aussi pour éviter l'oxydation du matériau.

Dans un matériau non réticulé,  $\tan \delta$  tend vers l'infini lorsque la température augmente (Sidorovich et al., 1971). La fraction soluble extraite du propergol a été testée grâce à un essai de DMA en torsion. Le facteur de perte de la fraction libre tend en effet vers l'infini lorsque la température augmente, voir figure V.5. Encore une fois, l'hypothèse 2 est la plus vraisemblable.

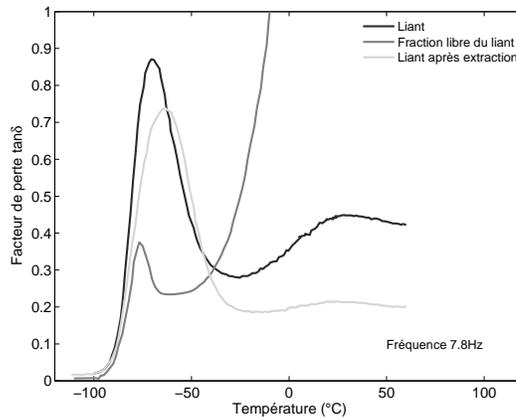


Figure V.5 : Essais de DMTA sur le liant et ses composants (SME-CRB, 2010)

Enfin, l'influence de la prédéformation mécanique sur ce comportement a été testée sur un propergol vieilli (Adicoff et Lepie, 1970). La température du premier pic est diminuée de 4°C pour 5% de prédéformation  $\varepsilon_0$  alors que la température du deuxième pic est diminuée de 9°C pour la même prédéformation. Les mécanismes mis en évidence par le deuxième pic de  $\tan \delta$  ne correspondent donc pas à ceux de la transition vitreuse.

En conclusion, l'origine de ce deuxième pic de  $\tan \delta$  ainsi que son évolution avec la prédéformation restent discutées et seront déterminées de façon plus certaine grâce aux résultats expérimentaux obtenus dans la section 3.

## 2 INFLUENCE DE LA COMPOSITION

### 2.1 Protocole et exploitation de la mesure

#### Méthode expérimentale

Il a été observé précédemment que la prédéformation a une forte influence sur le comportement du propergol mesuré en DMA, voir section 1.4. De façon à préciser l'origine de ce comportement non linéaire, l'ensemble des compositions du plan d'expérience a été soumis à trois mesures de DMA à température ambiante.

Le protocole, réalisé à l'aide d'un appareil Metravib Viscoanalyseur VA3000, a pour objectif d'obtenir la réponse à un balayage de prédéformations. Un échantillon différent est utilisé pour chaque valeur d'amplitude d'oscillation imposée. La longueur utile et la section de l'échantillon sont de 50 mm et  $10 \times 5$  mm respectivement.

Le matériau est sollicité en traction jusqu'au premier niveau de prédéformation  $\varepsilon_0$ . A ce niveau, les propriétés du matériau, i.e. le module complexe et l'angle de déphasage, sont mesurées. Le matériau est ensuite déformé jusqu'au niveau supérieur, voir figure V.6.

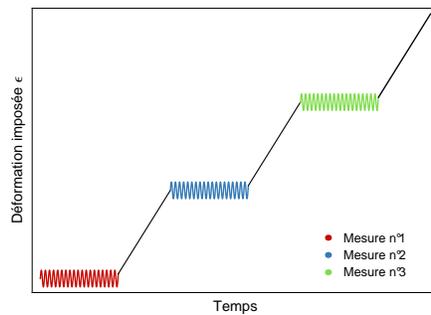


Figure V.6 : Représentation de la déformation imposée au cours du temps lors de la mesure avec une prédéformation

La prédéformation appliquée évolue de 0.01 jusqu'à environ 10% ou jusqu'à la rupture de l'échantillon. A chaque niveau de  $\varepsilon_0$ , une déformation sinusoïdale est superposée. Cette déformation est caractérisée par sa fréquence, 5 Hz, et son amplitude  $\varepsilon_a$ . Les caractéristiques de l'essai sont précisées dans le tableau V.1. L'amplitude  $\varepsilon_a$  présentée ici est dite SSA ou *Single Strain Amplitude* car elle ne représente que la moitié de l'amplitude pic à pic du signal.

#### Difficultés liées à la mesure du comportement du matériau prédéformé

Dans sa configuration actuelle, l'appareil disponible au laboratoire est dédié à une utilisation industrielle. Les informations fournies se limitent à une valeur du couple ( $|E^*|, \tan \delta$ ) déduite des signaux par une exploitation auquel l'utilisateur n'a pas accès. Compte tenu de la sollicitation complexe appliquée lors des essais, il a été jugé indispensable de valider la mesure à l'origine de cette exploitation.

Caractéristiques de l'essai	DMA
Température	Ambiante
Prédéformation $\varepsilon_0$	de 0.01 à 10%
Amplitude $\varepsilon_a$	0.01%, 0.1 % et 0.5%
Fréquence	5Hz

Table V.1 : Essais de DMA réalisés

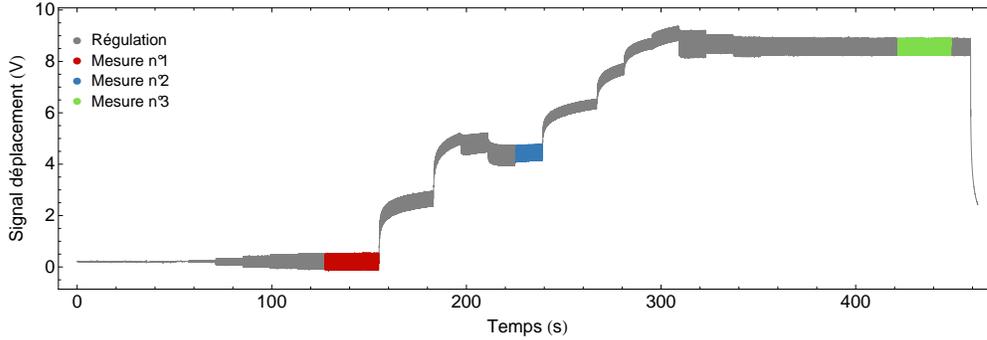
Dans ce but, un capteur de force a été placé en série avec l'échantillon dans l'appareil de DMA de façon à enregistrer la valeur moyenne ainsi que les oscillations de force. Le capteur de force de l'appareil est de type piézo-électrique et donc ne mesure que les signaux transitoires. Le signal de déplacement de l'appareil a aussi été enregistré de façon synchronisée. La figure V.7 représente les signaux enregistrés lors d'un essai comprenant trois mesures, c'est-à-dire trois niveaux de prédéformations différents. La procédure est identique à celle représentée schématiquement sur la figure V.6. Les niveaux de prédéformations choisis sont 0, 6 et 12%. La fréquence et l'amplitude  $\varepsilon_a$  sont respectivement de 5 Hz et 0.5%. L'essai a été réalisé à température ambiante.

La stratégie de régulation de l'appareil consiste à ajuster progressivement la puissance délivrée jusqu'à atteindre la consigne de déplacement spécifiée. Au cours de cet ajustement rien ne garantit que le niveau de consigne ne soit pas dépassé puis régulé. C'est ce qui est en effet observé sur la figure V.7a avant chaque mesure dont la prédéformation n'est pas nulle. Le dépassement est de l'ordre des amplitudes d'oscillations, il représente environ 0.6% de déformation quelle que soit la consigne de prédéformation. Bien que faible, ce dépassement implique que la mesure se situe sur la courbe de décharge/recharge et non plus de première charge, voir chapitre I section 2.3.

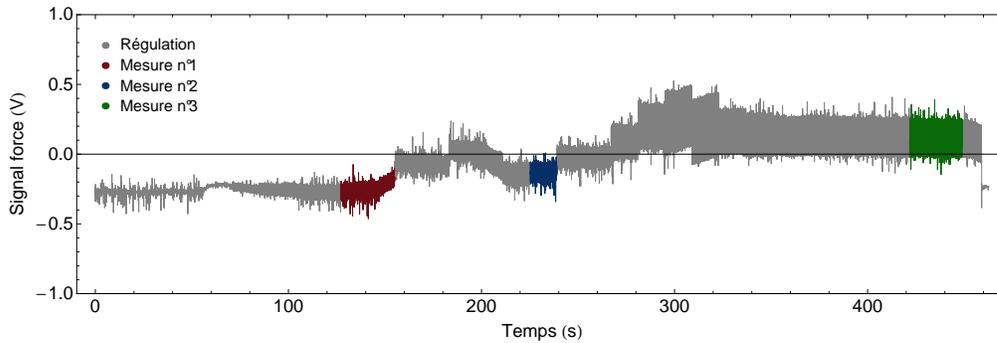
Le protocole expérimental montre donc certaines faiblesses. Les réglages de la machine permettent de diminuer le dépassement en déplacement en limitant la taille du pas de puissance que peut réaliser l'appareil pendant la phase de régulation. Cette limitation augmente considérablement la durée de l'essai mais garantit une mesure plus précise, particulièrement lorsque la prédéformation est importante.

La figure V.7b représente le signal du capteur de force. La force mesurée est donc la somme de la composante constante et des oscillations alors que les capteurs de l'appareil ne mesurent que la composante oscillante du signal. Compte tenu du phénomène de relaxation des contraintes, la mesure dépend du temps entre l'application de la déformation constante et l'application des oscillations. Un filtre de moyenne a été appliqué aux signaux bruts sur les valeurs de trois périodes, de façon à obtenir uniquement la composante constante pour les trois mesures réalisées, voir figure V.8. Il apparaît tout d'abord que le déplacement est relativement constant. De plus, la relaxation de la force est négligeable à l'échelle de temps considérée. La mesure n°1 présente une augmentation de la force pendant la mesure (figure V.8a) dont la raison reste inconnue. Enfin, il convient de remarquer que le nombre de cycles de stabilisation est plus élevé lorsque la prédéformation est importante, voir la mesure n°3 sur la figure V.7.

Les faiblesses du protocole, bien que clairement mises en évidence, sont les mêmes pour toutes les compositions. Par conséquent, la comparaison de la réponse de chacun des matériaux du plan d'expérience à une sollicitation similaire est justifiée.



(a) Déplacement réalisé et mesuré par l'appareil DMA



(b) Force mesurée par un capteur de force annexe

Figure V.7 : Signaux de déplacement et de force lors d'un essai de DMA à trois prédéformations

### Exploitation de la réponse

Si  $X$  représente les modules de conservation  $E'$  ou de perte  $E''$ , un modèle unique, equation (V.1), permet de représenter l'évolution des deux modules pour l'ensemble des matériaux, voir figure V.9.

$$X = \begin{cases} \alpha + \beta \log(\varepsilon_0) & \text{si } \varepsilon_0 < \varepsilon_t, \\ \alpha + \beta \log(\varepsilon_0) + \gamma \left[ \log\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_t}\right) \right]^\zeta & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{V.1})$$

Ce modèle est optimisé en deux étapes sur les résultats expérimentaux grâce à un algorithme d'optimisation par moindres carrés de Mathematica<sup>®</sup> (fonction NonlinearModelFit). La première étape consiste à identifier les coefficients du plateau,  $\alpha$  et  $\beta$ , sur les premières valeurs mesurées à faible prédéformation. Le nombre de valeurs a été choisi en fonction des mesures de façon à rester dans le domaine linéaire du comportement. La deuxième étape correspond à l'identification de la non linéarité, donc lorsque  $\varepsilon > \varepsilon_t$ . Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  identifiés lors de la première étape sont fixés et l'optimisation détermine  $\varepsilon_t$ ,  $\gamma$  et  $\zeta$ .

L'identification est fortement dépendante de la valeur du seuil  $\varepsilon_t$  identifiée. L'intervalle

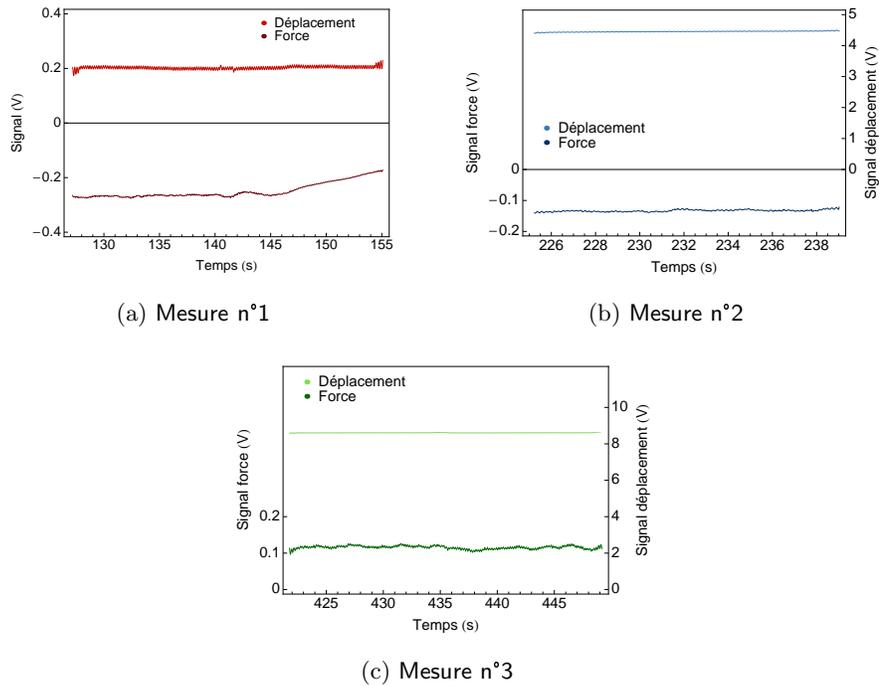


Figure V.8 : Etude de la relaxation des contraintes pendant la mesure de DMA

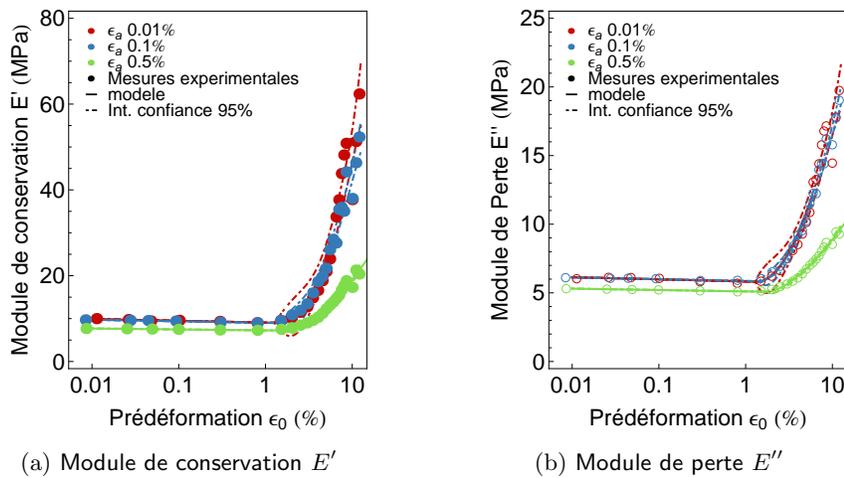


Figure V.9 : Identification du modèle sur les résultats expérimentaux de DMA pour la composition 1 du plan d'expérience

de confiance à 95% du modèle peut alors s'élargir dans la région du seuil, cependant il reste acceptable, voir figure V.9. De plus, le couple de valeurs  $(\gamma, \zeta)$  obtenu n'est pas une solution unique et dépend fortement de la qualité de la mesure expérimentale.

Afin de s'affranchir du fait que les paramètres optimisés ne constituent pas une solution

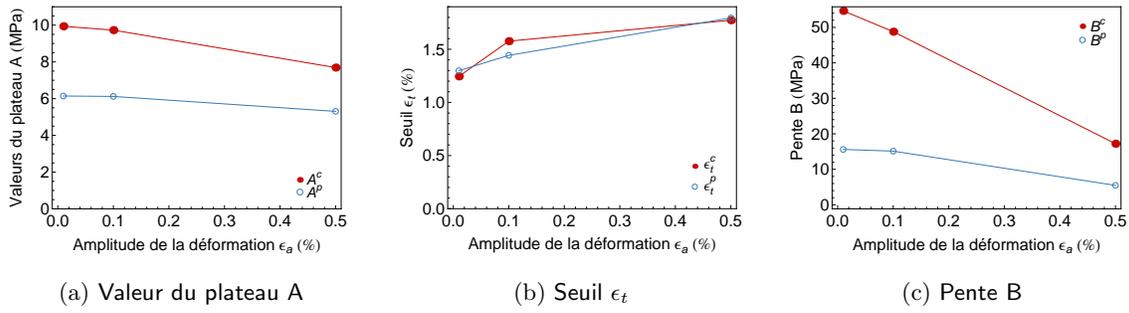


Figure V.10 : Exploitation des résultats obtenus pour la composition 1

unique, trois valeurs sont calculées à partir du modèle. Ces valeurs sont la valeur du module plateau à faible prédéformation  $A$ , le seuil de déformation de la non linéarité et la pente de la non linéarité  $B$ . La valeur du plateau est définie comme la valeur du modèle à la déformation  $\epsilon_0$  choisie, voir équation (V.2). Le seuil est directement évalué par  $\epsilon_t$ . La pente est la moyenne des pentes calculées aux déformations entre  $\epsilon_t + 3\%$  et  $\epsilon_t + 6\%$ , grâce à l'équation (V.3).

$$A = \alpha + \beta \log(\epsilon_0) \quad \text{où } \epsilon_0 = 0.01\% \quad (\text{V.2})$$

$$B = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \beta + \gamma \zeta \left[ \log \left( \frac{\epsilon_t + \epsilon_i}{\epsilon_t} \right) \right]^{\zeta-1} \quad \text{où } \epsilon_i \in [3\%, 6\%] \text{ et } N = 16 \quad (\text{V.3})$$

Dans la suite de cette étude, les exposants  $c$  et  $p$  sont ajoutés aux paramètres obtenus pour indiquer leur association avec les modules de conservation ou de perte respectivement. De plus, les paramètres obtenus dépendent bien entendu de la valeur de l'amplitude des déformations  $\epsilon_a$  de l'essai, voir figure V.10, en raison de l'effet Payne (voir section 1.3).

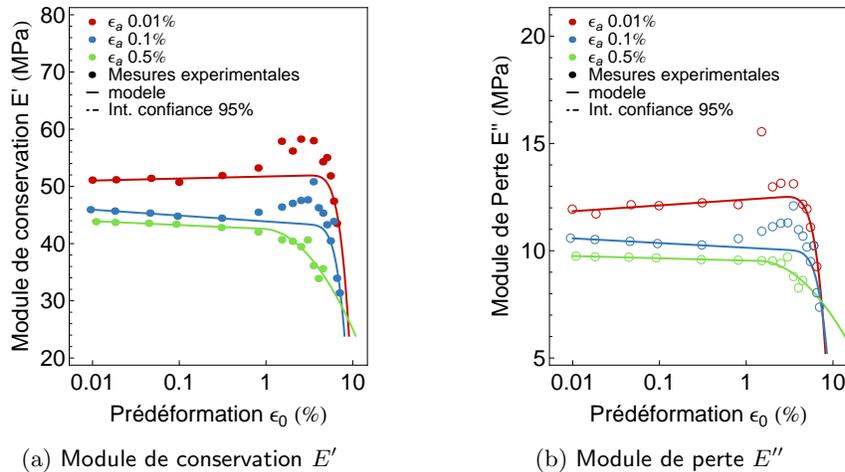


Figure V.11 : Exemple de comportement particulier présenté par la composition 0

Cette exploitation permet la comparaison de toutes les compositions du plan d'expérience mais a aussi pour conséquence une perte d'informations importante. Elle suppose de plus que

les courbes ont toutes la même forme. Le modèle autorise cependant une augmentation ou une diminution du module en fonction de la prédéformation. Comme le montre la figure V.11, les comportements peuvent sensiblement s'écarter du modèle proposé. Ainsi les modules de la composition 0 présentent une augmentation puis une diminution. Cette composition est un extrême du plan d'expérience car elle est fortement réticulée, peu plastifiée et ne contient pas d'agents d'adhésion. Ce comportement peut donc s'expliquer par un endommagement même à ce faible niveau de déformation. Seule la courbe obtenue à une amplitude de 0.05% a pu être exploitée dans le cadre du plan d'expérience.

## 2.2 Adéquation des modèles

Tous les résultats,  $A$ ,  $\varepsilon_t$  et  $B$ , ont été exploités dans le cadre du plan d'expérience et ont subi une transformation puissance dont la valeur est déterminée par la courbe de Box-Cox, voir chapitre II section 3. Les coefficients de corrélation ajustés  $R_{\text{ajusté}}^2$  sont indiqués dans le tableau V.2.

	$A$		$\varepsilon_t$		$B$	
$\varepsilon_a$	$A^c$	$A^p$	$\varepsilon_t^c$	$\varepsilon_t^p$	$B^c$	$B^p$
0.01%	0.99	0.98	0.71	0.54	0.75	0.80
0.1%	0.99	0.97	0.83	0.58	0.94	0.77
0.5%	0.98	0.99	0.22	0.33	0.87	0.79

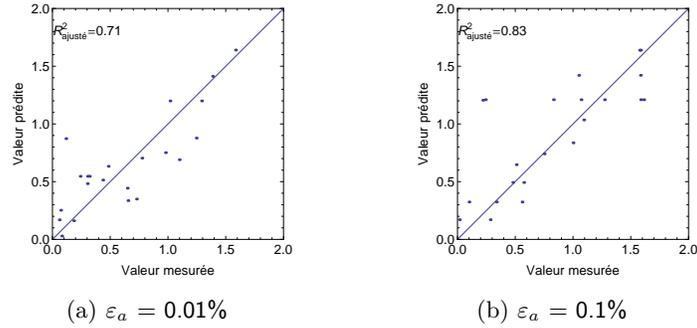
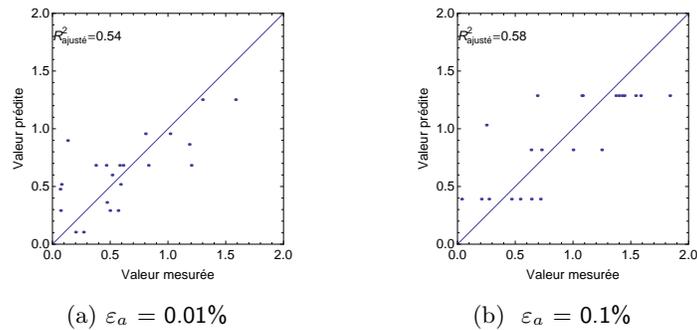
Table V.2 : Coefficients de corrélation ajustés  $R_{\text{ajusté}}^2$  des modèles avec les essais de DMA avec prédéformation sur les matériaux du plan d'expérience

Ces coefficients indiquent que les modèles sont particulièrement bien adaptés aux valeurs du plateau  $A$ , que ce soit pour le module de conservation ou le module de perte. Ces valeurs dépendent donc de façon assez directe des facteurs du plan d'expérience. Les coefficients de corrélation obtenus lors de l'étude des pentes  $B$  sont légèrement inférieurs mais indiquent tout de même la bonne qualité de l'adéquation, particulièrement si l'erreur introduite par l'exploitation de la mesure est prise en compte.

Les coefficients de corrélation des modèles représentant les seuils  $\varepsilon_t$  sont faibles. Dans le cas de l'essai où  $\varepsilon_a = 0.5\%$ , ils sont même trop faibles pour permettre une étude de l'influence des facteurs et sont par conséquent exclus de l'analyse. Les figures V.12 et V.13 représentent les valeurs prédites en fonction des valeurs mesurées pour les paramètres  $\varepsilon_t^c$  et  $\varepsilon_t^p$  respectivement.

La corrélation est meilleure dans le cas du seuil  $\varepsilon_t^c$ . L'erreur semble provenir d'une dispersion des résultats expérimentaux plutôt que d'une inadéquation du modèle. En effet, la valeur du seuil obtenue est fortement dépendante des contraintes imposées à l'algorithme d'optimisation et la solution n'est donc pas unique.

Pour le paramètre  $\varepsilon_t^p$ , la figure V.13 indique que, à l'erreur introduite par l'exploitation des valeurs expérimentales s'ajoute une erreur de modélisation importante. Ainsi les facteurs influant sur la réponse ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des variations observées. Il est tout de même utile de déterminer quels sont les facteurs qui paraissent influents sur le seuil de nonlinéarité du module de perte.

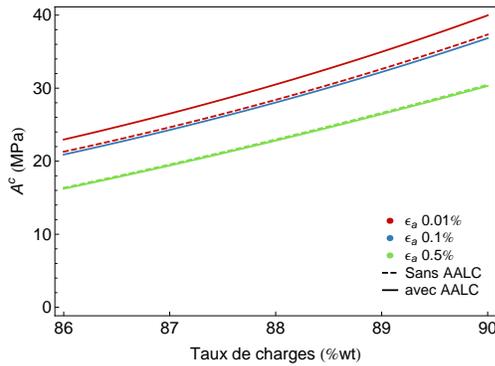
Figure V.12 : Adéquation des modèles avec les seuils identifiés  $\varepsilon_t^c$  pour le module de conservationFigure V.13 : Adéquation des modèles avec les seuils identifiés  $\varepsilon_t^p$  pour le module de perte

### 2.3 Étude du comportement dans le domaine linéaire

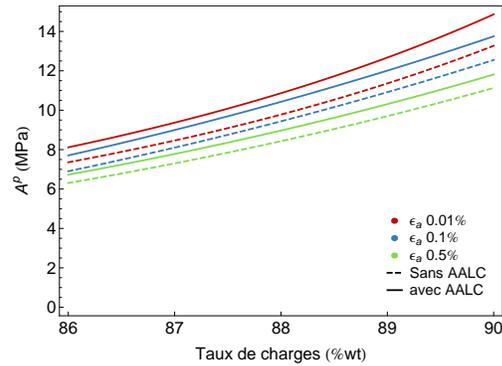
#### Influence du taux de charges

Le taux de charges a une influence relativement directe et linéaire sur les valeurs du plateau  $A^c$  et  $A^p$ , voir figure V.14. Le niveau du plateau augmente avec le taux de charges. Les particules peuvent agir comme des “super-noeuds” de réticulation et donc augmenter le module de conservation, voir section 2.3. Il a été montré grâce aux mesures de relaxation par RMN que la mobilité des segments les plus mobiles du matériau est modifiée par l’introduction de charges, voir chapitre IV section 3.3. Il est donc supposé que l’encombrement créé par les charges entraîne une augmentation des frottements intermoléculaires dans l’ensemble du liant.

Le fait qu’un accroissement du taux de charges ait pour résultat une augmentation des modules de conservation et de perte est donc logique. Ce comportement été établi précédemment sur des élastomères chargés au noir de carbone (Payne et Whittaker, 1971, Wang, 1998).



(a)  $A^c$ , rapport NCO/OH = 0.95, plastifiant = 20%wt du liant

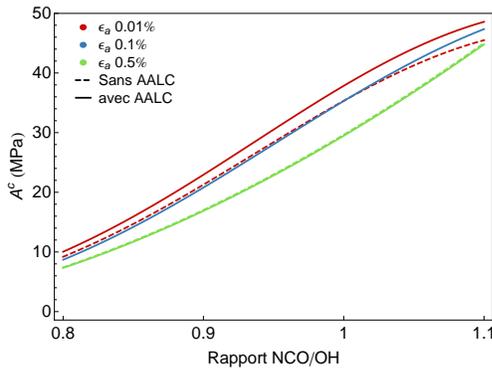


(b)  $A^p$ , rapport NCO/OH = 0.95, plastifiant = 20%wt du liant

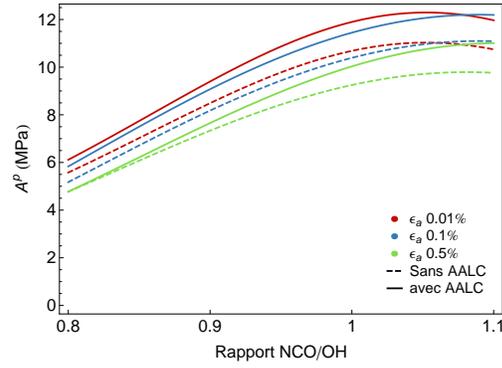
Figure V.14 : Influence des charges sur la valeur du plateau  $A$

### Influence du rapport NCO/OH

Les valeurs des plateaux  $A^c$  et  $A^p$  augmentent lorsque le rapport NCO/OH augmente (figure V.15). En effet, l'augmentation du rapport NCO/OH a pour conséquence une augmentation de la densité de réticulation (chapitre III section 1.4). Le fait d'augmenter la réticulation du réseau implique qu'un nombre croissant de chaînes participent à la déformation élastique du matériau et donc que la part élastique  $E'$  du comportement augmente.



(a)  $A^c$ , taux de charges = 88%wt, taux de plastifiant = 20%wt du liant



(b)  $A^p$ , taux de charges = 88%wt, taux de plastifiant = 20%wt du liant

Figure V.15 : Influence du rapport NCO/OH sur la valeur du plateau  $A$

Cependant,  $A^p$  augmente aussi, ce qui indique une augmentation des frottements intermoléculaires. La diminution de la masse entre ponts du réseau occasionnée par l'augmentation du rapport NCO/OH, voir chapitre III section 1.4, a pour conséquence une diminution de la taille des mailles. Les chaînes étant plus proches et plus contraintes, l'application d'oscillations de déformation entraîne alors une augmentation des frottements intermoléculaires.

L'influence de la réticulation sur le module statique d'un élastomère a été introduite dès les premières théories statistiques d'élasticité d'un réseau (Treloar, 1975). Une influence similaire du taux de réticulation sur les propriétés viscoélastiques d'élastomères chargés a été discutée précédemment (Medalia, 1978, Wang, 1998).

### Influence du taux de plastifiant

Le rôle du plastifiant est de diminuer les frottements intermoléculaires dans la micro-structure en se plaçant entre les chaînes de polymère, voir chapitre I section 1.5. Cela a pour conséquence de réduire le module de perte  $A^p$  indicateur de la dissipation, voir figure V.16. Cette diminution n'est pas monotone, il existe une quantité optimale de plastifiant qui dépend a priori de la quantité de liant et sans doute de son taux de réticulation.

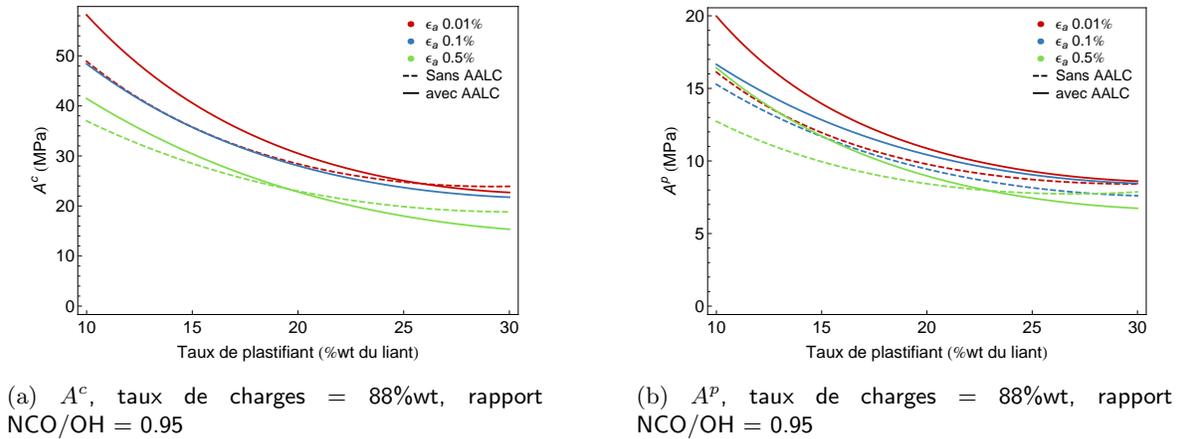


Figure V.16 : Influence du taux de plastifiant sur la valeur du plateau  $A$

Le taux de plastifiant a une influence similaire sur la part élastique du comportement  $A^c$ . L'ajout de plastifiant implique que la réaction de réticulation a lieu en milieu gonflé et a pour conséquence non seulement une augmentation de la quantité de polymère libre mais aussi une augmentation de la masse entre pont du réseau, voir chapitre III section 1.4. La diminution de  $A^c$  observée est donc liée à la réticulation du réseau, voir paragraphes précédents, et a été observée précédemment (Medalia, 1978).

Un lien peut être proposé entre ces observations de l'influence du plastifiant sur les modules et les résultats obtenus précédemment pour des réseaux gonflés. En effet, le fait de gonfler un réseau entraîne une diminution de ses modules statique (Treloar, 1975) et dynamique (Busfield et al., 2000). La viscosité du liquide utilisé pour le gonflement n'a pas d'influence sur la mesure du module dynamique si le réseau est gonflé dans les mêmes proportions (Busfield et al., 2000).

Le réseau de polymère des propergols du plan d'expérience étant réticulé à l'état gonflé, un nouveau regard est porté sur les résultats de DMA en fonction de la quantité de fraction soluble. L'appareil de DMA mesure le comportement du réseau et non de la fraction soluble. En effet, les contraintes ne sont transmises qu'au réseau et aux charges indéformables. Il est supposé que la composition de la fraction soluble a une forte influence sur les frottements

intermoléculaires, notamment grâce à la plastification, mais clairement seule sa quantité a une influence sur le module de conservation.

## 2.4 Micromécanismes à l'origine de la nonlinéarité

### Amplification des déformations et réarrangement des charges

L'origine physique de l'influence des charges observée sur le comportement en DMA des élastomères chargés est discutée dans la section 1.2. Trois principaux mécanismes sont décrits : l'amplification des déformations, la formation d'un réseau de charges et le glissement des chaînes de polymère sur la surface des particules.

Le taux de charges a l'influence attendue sur le seuil  $\varepsilon_t^c$  lorsque  $\varepsilon_a = 0.01\%$ , voir figure V.17. Le seuil diminue fortement lorsque le taux de charges augmente. Il est en effet logique qu'une augmentation du taux de charges entraîne une diminution de la quantité de polymère pour un même volume et donc une amplification des déformations plus importante. Cependant, l'influence de ce facteur n'est visible ni lorsque l'amplitude des oscillations augmente ni sur le seuil du module de perte. Ceci est sans doute dû à la dispersion expérimentale qui entraîne une faible corrélation des modèles pour les valeurs de seuil. Lorsque l'amplitude des oscillations augmente, il est fortement probable que l'influence d'un réseau de charges soit prépondérante. En effet, une augmentation de l'amplitude  $\varepsilon_a$  permet une destruction de ce réseau et un réarrangement des charges qui limite l'influence du taux de charges sur le seuil  $\varepsilon_t^c$ .

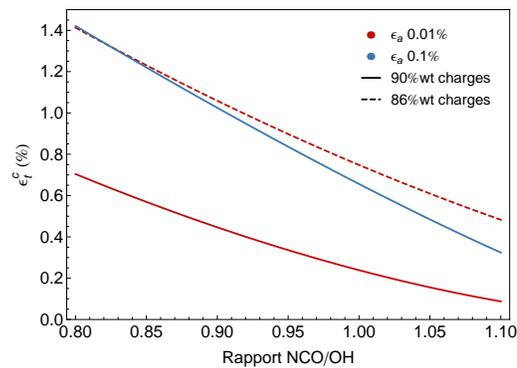
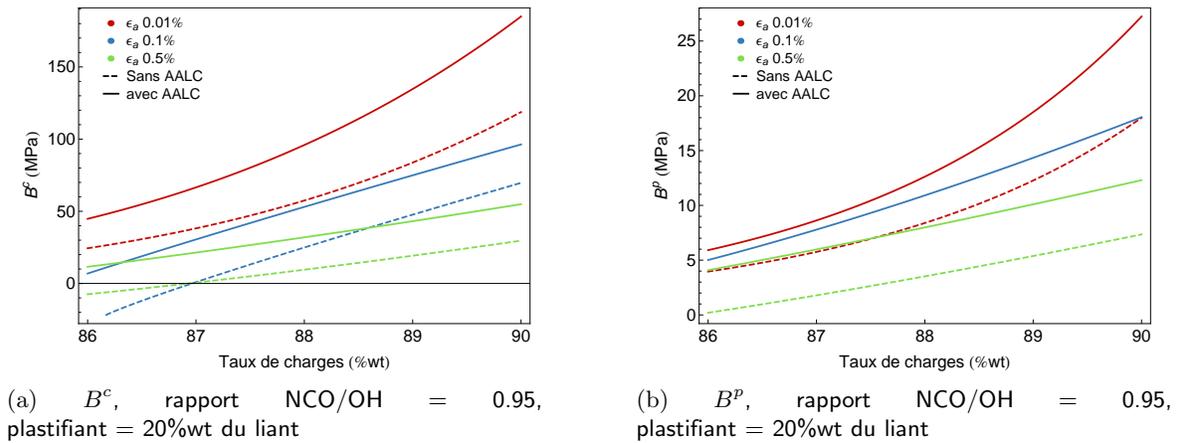


Figure V.17 :  $\varepsilon_t^c$ , plastifiant = 20%wt du liant

Le taux de charges est le facteur le plus influent sur les pentes de la nonlinéarité  $B^c$  et  $B^p$  quelle que soit l'amplitude  $\varepsilon_a$ , voir figure V.18. L'amplification des déformations par les charges est donc observée. De plus, un réarrangement des charges dans la direction de la déformation est supposé, voir chapitre III section 2. La présence d'agents d'adhésion semble accentuer cet effet et sera discutée dans le paragraphe suivant.

Figure V.18 : Influence des charges sur la pente de la non linéarité  $B$ 

### Volume effectif de la charge et agents d'adhésion

La présence d'agents d'adhésion augmente les plateaux des modules dans le domaine linéaire, voir figure V.14. Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation du volume effectif des charges créée par la couche renforçante issue de la réaction chimique des agents d'adhésion et par la forte réticulation des chaînes de polymère à la surface de celle-ci, voir figure V.19. Cette hypothèse est de plus en adéquation avec l'observation précédente : la présence d'agents d'adhésion semble accentuer l'amplification des déformations.

Dans le cas de  $A^p$ , la présence d'agents d'adhésion interagit avec le rapport NCO/OH, voir figure V.15. Il a en effet été remarqué que les réactions chimiques entre les agents d'adhésion et les particules faisaient intervenir des isocyanates, voir chapitre I section 1.5. Ces mécanismes sont d'autant plus favorisés que les isocyanates sont en quantité supérieure à celle nécessaire à la formation du réseau, donc lorsque le rapport NCO/OH est supérieur à 1. L'augmentation du volume effectif des charges est donc favorisée par une augmentation du rapport NCO/OH. Cette constatation explique aussi la forte influence du rapport NCO/OH sur les pentes de la non linéarité  $B^c$  et  $B^p$  en présence d'agents d'adhésion, voir figure V.20.

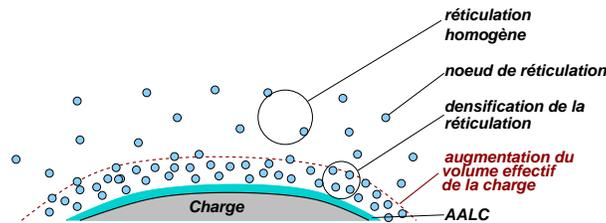


Figure V.19 : Augmentation du volume effectif des charges créée par les agents d'adhésion, AALC = agents d'adhésion liant-charge

### Glissement des chaînes à la surface de la charge

L'interaction entre les agents d'adhésion et le rapport NCO/OH sur les pentes  $B^c$  et  $B^p$  est particulièrement importante. Les mécanismes de déformation en l'absence d'agents d'adhésion sont étudiés ici.

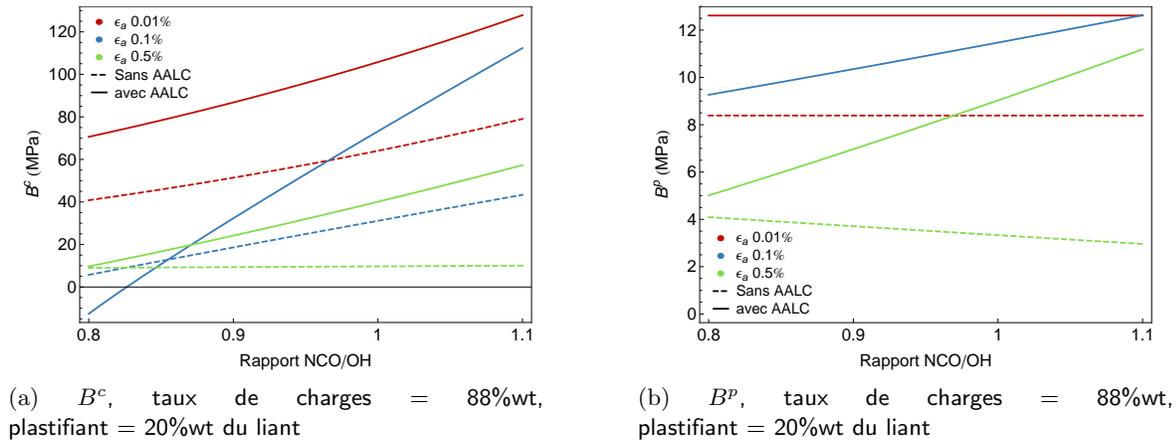


Figure V.20 : Influence du rapport NCO/OH sur la pente de la non linéarité  $B$

Lorsqu'il n'y a pas d'agents d'adhésion, la pente  $B^c$  ne dépend pas du rapport NCO/OH pour  $\varepsilon_a = 0.5\%$ . Ce facteur a cependant une influence, bien que faible, pour les amplitudes 0.01 et 0.1%, voir figure V.20a. Le comportement est donc très différent suivant la présence ou l'absence d'agents d'adhésion et peut être lié au mécanisme dissipatif de glissement des chaînes à la surface des charges, voir section 1.3. Ce mécanisme est schématisé sur la figure IV.25.

Il est possible que l'influence du réseau ne soit prépondérante que lorsque celui-ci est lié aux particules. Les glissements de chaînes à la surface de la charge sont alors impossibles et la contrainte imposée au réseau est importante. Lorsque les glissements sont possibles, le fait d'appliquer des oscillations de grandes amplitudes entraîne des mouvements importants dans la microstructure et donc facilite le réarrangement du réseau autour des particules. Dans ce cas, la valeur de la pente  $B^c$ , liée à la part élastique du comportement, est plus faible et la pente n'augmente pas ou pas autant avec la densité de réticulation.

De façon similaire, la pente  $B^p$  ne dépend pas du rapport NCO/OH en l'absence d'agents d'adhésion, voir figure V.20b. Seuls les résultats obtenus à une amplitude de 0.1% ne mettent pas en évidence l'influence de ces agents sur le comportement. Le réarrangement du réseau entraîne des frottements à la surface des charges mais limite les frottements intermoléculaires dans le liant. Malgré la présence de ce mécanisme de dissipation, la pente reste supérieure lorsque les agents d'adhésion sont introduits dans la composition. Cela signifie que la dissipation totale est inférieure à celle observée en présence d'agents d'adhésion. En effet, ils augmentent les frottements par un mécanisme différent : l'augmentation du volume effectif des charges, voir paragraphe précédent. Il n'est donc pas possible de différencier l'influence de chaque mécanisme.

Il aurait été intéressant de pouvoir observer l'influence des agents d'adhésion sur le seuil  $\varepsilon_t^c$  afin de déterminer si la valeur du seuil du module de conservation augmente en l'absence

d'agents d'adhésion, ce qui est supposé après cette discussion. Cela n'a pas été observé pour plusieurs raisons : les valeurs du seuil sont particulièrement dispersées (au point que les valeurs obtenues pour une amplitude de 0.5% n'ont pas pu être exploitées), voir section 2.2, et le taux de charges et le rapport NCO/OH ont une influence prépondérante sur les valeurs obtenues pour des amplitudes de 0.01 et 0.1%, voir figure V.17. Le fait que l'influence des agents d'adhésion ne soit pas mise en évidence dans cette étude n'est donc pas une information suffisante pour établir la participation de ce mécanisme au comportement.

### Elongation maximale du réseau

Les seuils de la non linéarité  $\varepsilon_t$  diminuent fortement lorsque le rapport NCO/OH augmente, voir figures V.17 et V.21. L'hypothèse d'élongation maximale des chaînes, voir section 1.4, pourrait être confirmée par cette observation.

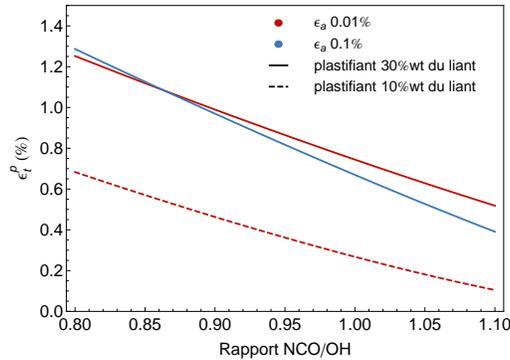


Figure V.21 : Influence du rapport NCO/OH et du plastifiant sur le seuil  $\varepsilon_t^p$ , taux de charges = 88%wt

Etant donnée l'hétérogénéité de la microstructure, la déformation supportée par le réseau dépend fortement d'effets géométriques, voir chapitre III section 2. L'augmentation du rapport NCO/OH a une influence sur la densité du réseau mais aussi sur la quantité de chaînes participant à ce réseau et donc à la déformation, voir chapitre III section 1.3. Une augmentation du rapport NCO/OH a pour conséquence une répartition plus équilibrée des déformations dans la microstructure. Ceci pourrait augmenter la déformation que peut supporter le matériau avant que le réseau n'atteigne une élongation maximale. Cependant, l'augmentation de la densité de réticulation qui accompagne ce phénomène limite fortement l'élongation maximale du réseau et entre en compétition avec un effet de répartition spatiale de la déformation.

Le rôle du plastifiant est de limiter les frottements intermoléculaires, l'influence du taux de plastifiant sur le seuil  $\varepsilon_t^p$  est donc directe. Le seuil du module de perte augmente fortement lorsque le taux de plastifiant augmente, voir figure V.21.

Cependant, l'augmentation du taux de plastifiant a aussi pour effet de diminuer la densité de réticulation lorsque le rapport NCO/OH est faible (voir chapitre III section 1.4), donc également d'augmenter l'élongation maximale du réseau. Cet effet est mesuré par l'influence du taux de plastifiant sur le seuil  $\varepsilon_t^c$ , voir figure V.22. L'élongation maximale du réseau est en effet censée dépendre uniquement de sa densité de réticulation et de son état de gonflement.

Or, le taux de plastifiant a une influence relativement faible sur le seuil  $\varepsilon_t^c$  donc l'augmentation supposée de l'élongation maximale due au plastifiant ne permet d'expliquer l'augmentation importante du seuil  $\varepsilon_t^p$ .

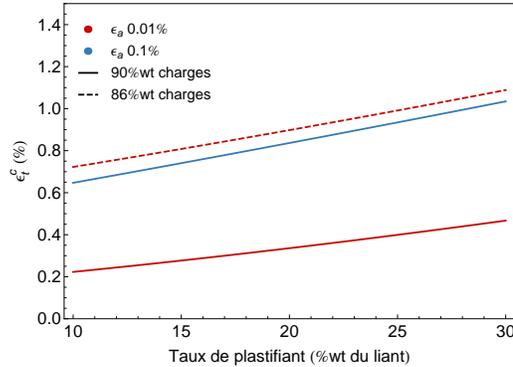


Figure V.22 : Interaction des taux de charges et de plastifiant sur le seuil  $\varepsilon_t^c$ , rapport NCO/OH = 0.95

Lorsque le taux de plastifiant varie de 10 à 30%wt du liant et que le rapport NCO/OH vaut 1.1, la valeur du seuil est environ multipliée par 5, voir figure V.21. A des rapports NCO/OH supérieurs à 1, le taux de plastifiant a peu d'effet sur la masse entre ponts, voir chapitre III section 1.4. L'augmentation du seuil  $\varepsilon_t^p$  avec le taux de plastifiant est donc directement liée à la diminution de frottements intermoléculaires. Il n'est cependant pas possible de dissocier les frottements entre les chaînes du réseau des frottements entre le réseau et le polymère libre.

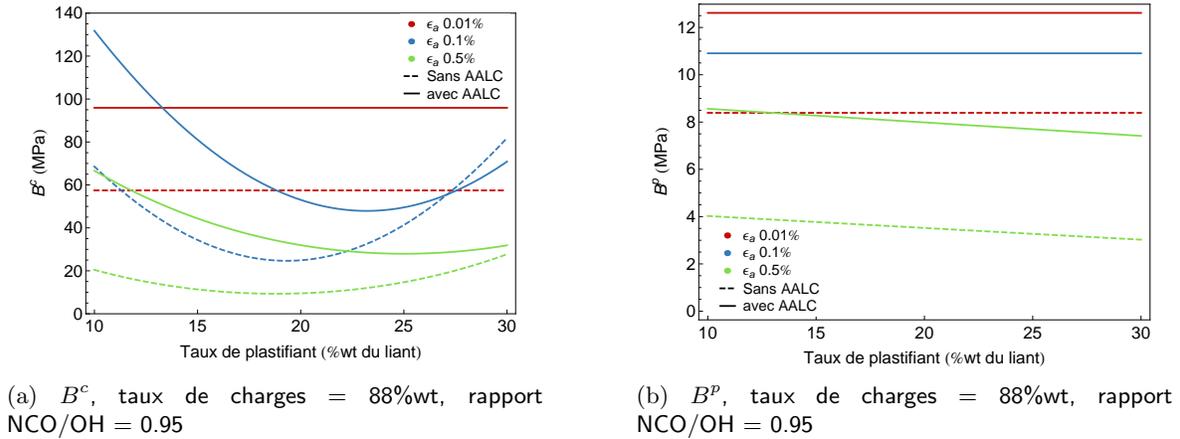
L'évolution des modules lorsque la déformation augmente apporte d'autres éléments de réflexion. Il a été montré que les mécanismes entraînés par l'absence de liaison entre le liant et les charges ont pour conséquence une diminution de la contrainte appliquée au réseau, voir paragraphe précédent. Les pentes de non linéarité sont maintenant observées en fonction du rapport NCO/OH lorsque le matériau contient des agents d'adhésion, voir figure V.20.

En présence d'agents d'adhésion, la pente  $B^c$  augmente lorsque le rapport NCO/OH croît, voir figure V.20a. Bien qu'un seuil de déformation soit clairement observé, le mécanisme d'élongation maximale proposé et la répartition hétérogène des déformations dans la microstructure impliquent que le nombre de chaînes du réseau atteignant leur élongation maximale augmente lorsque la déformation appliquée augmente. Cet effet est accentué par la distribution de masses molaires supposée dans le réseau et observée dans la fraction soluble, voir chapitre III section 1.3. Donc la quantité de liant qui participe à la non linéarité évolue avec la déformation, et ce de façon plus rapide si le réseau est plus dense.

A des niveaux d'amplitudes supérieurs à 0.1% et en présence d'agents d'adhésion, la pente  $B^p$  augmente de même lorsque le rapport NCO/OH augmente, voir figure V.20b. Dans le cadre du mécanisme proposé,  $B^p$  étant associée aux frottements intermoléculaires, ceux-ci sont en effet supposés augmenter d'autant plus que le réseau est dense.

Etonnamment, le taux de plastifiant a une influence très importante sur la pente  $B^c$  aux amplitudes 0.1 et 0.5% alors que son influence sur  $B^p$  est faible ou inexistante quelle que soit l'amplitude des oscillations, voir figure V.23. Cette tendance est opposée à celle observée ci-dessus pour les seuils.

Bien que le plastifiant permette de réduire les frottements et donc le module de perte

Figure V.23 : Influence du taux de plastifiant sur la pente de la non linéarité  $B$ 

dans le domaine linéaire, il ne modifie apparemment pas le phénomène de perte de mobilité une fois le régime non linéaire atteint. Il a donc une influence sur la valeur du plateau  $A^p$  et sur le seuil de non linéarité  $\varepsilon_t^p$  mais pas sur la pente  $B^p$ .

Le taux de plastifiant n'a une influence sur la pente  $B^c$  que lorsque l'amplitude est supérieure ou égale à 0.1%, voir figure V.23a. La pente diminue nonlinéairement avec l'augmentation du taux de plastifiant. Comme il a été rappelé au paragraphe précédent, la présence de plastifiant dans la microstructure pendant la réticulation modifie les caractéristiques du réseau obtenu. De la même manière qu'une augmentation de la densité de réticulation due au rapport NCO/OH a pour effet d'augmenter la pente, une diminution de cette densité due au plastifiant a pour conséquence une diminution de la pente. Il a cependant été observé que l'influence du plastifiant a un effet limité sur le comportement macroscopique. L'influence observée ici sur la pente est très importante et fait probablement intervenir d'autres mécanismes.

Selon l'amplitude des oscillations, la pente  $B^c$  atteint un minimum pour des taux de plastifiant entre 20 et 25%wt du liant, voir figure V.23a. Au-delà,  $B^c$  augmente légèrement pour une amplitude de 0.5% et de façon importante pour une amplitude de 0.1%. Cette augmentation pourrait être le résultat de la faible quantité de mesures pour une extrémité du domaine de mesure du plan d'expérience. Aucune supposition n'est supportée par les résultats et cet aspect du comportement reste confus.

## 2.5 Couplage entre effet Payne et prédéformation

La figure V.24 représente les valeurs du plateau et les pentes obtenues pour une composition du plan d'expérience. Le comportement est similaire pour l'ensemble des compositions. La diminution des valeurs du plateau avec l'amplitude des oscillations est une observation directe de l'effet Payne en l'absence de prédéformation, voir figure V.24a. Le couplage est observé sur les pentes, qui sont plus faibles lorsque l'amplitude des oscillations augmente, voir figure V.24b. En l'absence de couplage entre l'effet Payne et la prédéformation,

les courbes obtenues aux trois amplitudes devraient être parallèles et la pente constante. L'influence de la prédéformation sur l'effet Payne est cependant plus importante pour le module de conservation que pour le module de perte.

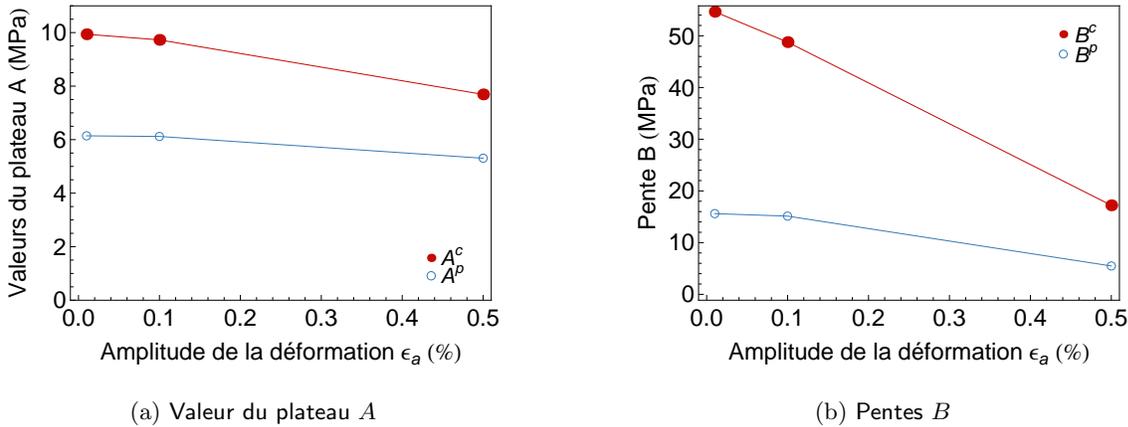


Figure V.24 : Mise en évidence du couplage effet Payne-prédéformation sur la composition 1

De plus, il est intéressant de remarquer que si l'influence des charges est linéaire pour des amplitudes  $\epsilon_a$  supérieures ou égales à 0.1%, elle est exponentielle lorsque l'amplitude est faible, voir figure V.18.

L'hypothèse proposée est la suivante. En appliquant des oscillations d'amplitude plus élevée, l'énergie fournie au système est plus importante. Les mouvements dans la microstructure sont donc facilités et des réarrangements de charges peuvent avoir lieu. Cela permettrait par exemple de limiter le polymère entravé, bloqué entre des charges. Dans ce sens, les mécanismes physiques de destruction d'un réseau de charges proposés pour comprendre l'origine de l'effet Payne, voir section 1.3, pourraient être adaptés au cas du propergol.

Dans le cas d'oscillations de très faible amplitude, la création de polymère entravé entraîne une augmentation de l'amplification des déformations et donc une augmentation de la pente de la non linéarité. L'influence sur la dissipation serait alors en effet moins importante que celle sur la partie élastique du comportement. L'effet Payne est donc logiquement accentué par le taux de charges mais aussi par la prédéformation.

Plusieurs études sur le couplage entre effet Payne et prédéformation ont été proposées dans la littérature et montrent des résultats variés. Pour un caoutchouc naturel chargé à 10% en volume de noir de carbone, aucun couplage n'est visible (Sullivan et Demery, 1982). Pour des caoutchoucs bromobutyl chargés entre 0 et 50%, l'amplitude de l'effet Payne paraît diminuer lorsque la prédéformation augmente mais n'est pas étudiée plus en détails (Dutta et Tripathy, 1990). Ce couplage est donc opposé à celui observé dans notre étude.

## Conclusion

Les mesures du comportement viscoélastique macroscopique à l'aide des essais d'analyse mécanique dynamique mettent en évidence une forte non linéarité. De façon à pouvoir

comparer toutes les compositions entre elles, une exploitation des résultats a été réalisée et a permis d'obtenir trois paramètres pour chaque courbe. Ceci constitue une perte d'information importante et a aussi pour conséquence de forcer tous les matériaux à se comporter suivant le même modèle théorique, ce qui n'est pas nécessairement le cas en réalité.

De plus, les modèles obtenus dépendent fortement de la qualité de l'identification de ces paramètres. Dans le domaine linéaire, la corrélation entre les modèles et les paramètres est quasiment parfaite. L'influence des coefficients sur les valeurs des modules de conservation et de perte est donc facilement identifiable lorsque la prédéformation est faible. Dans le domaine non linéaire, les valeurs des seuils obtenues sont fortement influencées par les contraintes imposées à l'identification et sont donc peu exploitables. Bien que la valeur des pentes soit calculée à partir de la valeur du seuil, le fait de réaliser une moyenne sur une plage de déformation la rend plus stable. La corrélation des modèles des pentes est relativement acceptable sans être aussi parfaite que dans le domaine linéaire.

L'étude du comportement dans le domaine linéaire réserve peu de surprises mais permet d'établir une base de comportement pour l'étude de la non linéarité. Les influences du taux de charges et du rapport NCO/OH sont celles attendues, soit une augmentation des modules lorsque ces facteurs augmentent. Enfin, les modules diminuent lorsque le taux de plastifiant augmente.

Dans le domaine non linéaire, un certain nombre de mécanismes sont proposés à partir de l'influence des facteurs. Tout d'abord, une amplification des déformations par les charges est observée sur le seuil  $\varepsilon_i^c$  et les pentes  $B^c$  et  $B^p$ . Un mécanisme de réarrangement des charges en fonction de la déformation est de plus supposé et paraît confirmé par le couplage entre la prédéformation et l'effet Payne. La réaction des agents d'adhésion sur la surface de la charge entraîne une augmentation du volume effectif des charges qui accentue l'amplification des déformations. En l'absence d'agents d'adhésion, un mécanisme de glissement des chaînes à la surface de la charge est suggéré par la faible influence de la densité de réticulation sur les pentes  $B^c$  et  $B^p$ . Enfin, la forte augmentation des modules de conservation et de perte est attribuée au fait que les chaînes du réseau atteignent progressivement une élongation maximale qui dépend de la densité de réticulation de ce réseau, de ses liens avec les charges et de son état de gonflement.

L'influence de la plastification est difficilement dissociable de la modification occasionnée par l'ajout de molécules de plastifiant avant la réticulation. L'inconvénient de cette méthode de formulation est qu'il n'est pas possible d'observer l'influence du taux de plastifiant sur des réseaux identiques. De la même manière, augmenter la quantité de polymère libre a pour conséquence de réduire la quantité de chaînes réticulées participant à la déformation. Bien que les observations réalisées en résonance magnétique nucléaire apportent des informations, le rôle de ces chaînes sur le comportement macroscopique reste inconnu. Enfin il apparaît que la principale conséquence de la présence de ces molécules libres, plastifiant ou chaîne de polymère, soit un gonflement du réseau qui modifie son comportement.

Dans le but d'acquérir des informations sur le comportement de la fraction soluble pendant la déformation, le comportement des matériaux a été mesuré en fonction de la température et met en évidence des mécanismes faisant intervenir cette fraction soluble, voir section 3. De plus, l'étude réalisée chapitre VI section 1 a pour objectif de comparer les réponses macroscopiques d'échantillons dont seule la fraction soluble a été modifiée.

### 3 INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Il a été observé précédemment que la prédéformation a une forte influence sur le comportement du propergol mesuré en DMA, voir section 2. Les essais présentés ici ont pour objectif de comprendre le comportement de la fraction soluble dans le réseau pendant la déformation mécanique.

#### 3.1 Protocole d'essai et exploitation de la mesure

##### Méthode expérimentale

Lors de l'essai de DMTA (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*), le but est non seulement de mesurer et comprendre l'influence de la température sur le comportement du matériau mais aussi de déterminer dans quelle mesure la prédéformation a une influence sur le comportement de la fraction soluble. Deux essais sont donc réalisés pour chaque composition du plan d'expérience, voir tableau II.3. Lors du premier essai, la prédéformation est fixée à une valeur nulle. La prédéformation est ensuite fixée à 2% pour le deuxième essai, de façon à se placer au-delà du seuil de non linéarité mesuré à température ambiante, voir par exemple figure V.17.

Caractéristiques de l'essai	DMTA
Température	de -100 à 80°C
Prédéformation $\varepsilon_0$	0% et 2%
Amplitude $\varepsilon_a$	0.04%
Fréquence	7.8Hz

Table V.3 : Essais de DMTA réalisés

Un échantillon de dimension  $25 \times 10 \times 5$  mm est utilisé pour chaque niveau de prédéformation. Il est placé dans le four de l'appareil dont la température s'élève jusqu'à 80 °C. Cette température est maintenue pendant 15 minutes dans le but d'uniformiser l'échauffement de l'échantillon. La température évolue ensuite avec une vitesse de  $-2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Un nombre défini de mesures est réalisé entre 80 °C et  $-100^\circ\text{C}$ . Pour chaque mesure, la fréquence, la prédéformation et l'amplitude des oscillations sont imposées, voir tableau V.3. L'amplitude  $\varepsilon_a$  présentée ici est dite SSA ou *Single Strain Amplitude* car elle ne représente que la moitié de l'amplitude pic à pic du signal.

##### Exploitation des mesures

Les essais à 0 et 2% de prédéformation, figures V.25a et V.25b respectivement, sont tout d'abord exploités séparément. Suite à la discussion de la section 1.5, l'origine physique du deuxième pic de  $\tan \delta$  paraît être l'écoulement final des molécules de polymère libre. L'influence de la déformation sur ce comportement reste cependant à déterminer précisément.

Il a donc été choisi de se concentrer sur l'étude de  $\tan\delta$  en fonction de la température et de la prédéformation.

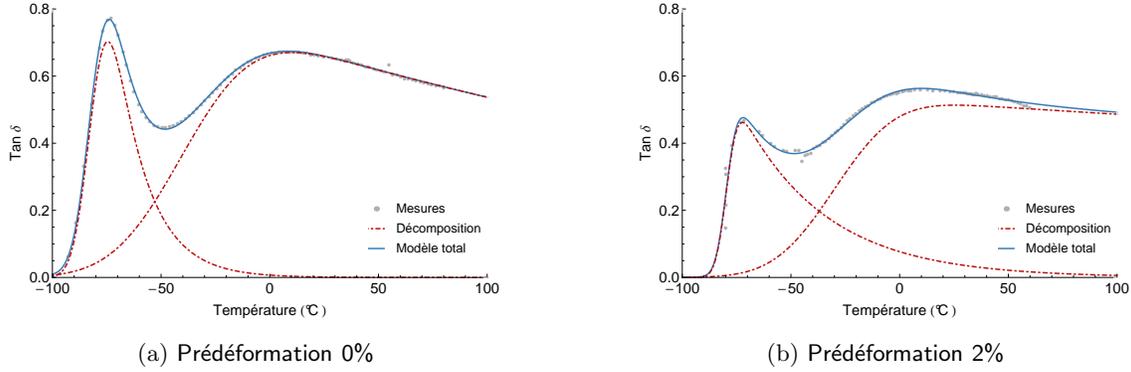


Figure V.25 : Identification des pics de  $\tan\delta$

Les différents pics de  $\tan\delta$  en fonction de la température sont identifiés grâce à une fonction gaussienne modifiée exponentiellement (EMG). Cette fonction est généralement utilisée pour identifier les pics de chromatographie (Foley et Dorsey, 1984, Jeansonne et Foley, 1991).

$$h_{EMG}(t) = A \frac{\sigma_G}{\tau} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \exp \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_G}{\tau} \right)^2 - \frac{t - t_G}{\tau} \right] \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{t - t_G}{\sqrt{2}\sigma_G} - \frac{\sigma_G}{\sqrt{2}\tau} \right) \right] \quad (\text{V.4})$$

L'optimisation est réalisée en deux étapes sur les résultats expérimentaux, à l'aide d'un algorithme d'optimisation par moindres carrés de Mathematica<sup>®</sup>. La première étape consiste à identifier un pic sur les résultats expérimentaux correspondant aux mesures à des températures inférieures à -50 °C. Lors de la deuxième étape, deux pics et l'intégralité des résultats sont considérés, en proposant comme valeur de départ de l'optimisation pour le premier pic les valeurs obtenues lors de la première étape. La figure V.25 présente un exemple de résultats expérimentaux, ainsi que les deux pics obtenus et leur somme. Il apparaît clairement que la somme des pics permet d'obtenir une courbe très proche des mesures. Cette constatation est d'autant plus remarquable qu'elle est vérifiée pour toutes les compositions du plan d'expérience.

**Premier pic** Le premier pic est une manifestation de la transition vitreuse. La température du maximum du pic  $T_{p1}$  est donc censée être très proche de la température de transition vitreuse  $T_g$ , mesurée par calorimétrie différentielle à balayage au chapitre III section 1.2. L'aire de ce pic a été déterminée mais ne semble pas dépendre de façon significative des facteurs du plan d'expérience.

**Deuxième pic** Pour le deuxième pic, deux valeurs caractéristiques sont choisies. La première caractéristique est  $T_{p2} - T_g$ , où  $T_{p2}$  est la température du maximum. L'écart à la température de transition vitreuse est plus significatif car il indique le stade de la phase de transition auquel se situe le deuxième pic. La transition vitreuse est considérée comme une origine absolue pour chaque composition.

La deuxième caractéristique est l'aire du pic. Le calcul de l'aire permet de prendre en compte non seulement la hauteur du pic mais aussi sa largeur. Cependant, la plage de mesures limitant l'aire calculée, la borne supérieure de température choisie est  $100^{\circ}\text{C}$ . Il est supposé que cette valeur est suffisamment faible pour que le comportement du matériau soit continu sur la plage de température où les mesures sont extrapolées. Cependant, si un pic se situe à une température relativement élevée, une partie de ce pic n'est pas prise en compte et donc la comparaison entre les matériaux est rendue difficile. L'adéquation des modèles obtenus par le traitement du plan d'expérience permettra d'évaluer l'erreur introduite par cette approximation sur l'interprétation.

Enfin, afin de déterminer l'influence de la déformation sur le comportement observé, la différence entre les caractéristiques du pic 2 à 0 et 2% de prédéformation est étudiée.

### 3.2 Adéquation des modèles

Le traitement statistique des données, voir chapitre II section 3 pour plus de détails, a été réalisé sur les températures du pic 1 et du pic 2 ainsi que sur l'aire du pic 2. Après avoir appliqué une transformation puissance, les coefficients de corrélation ajustés  $R_{\text{ajusté}}^2$  obtenus sont élevés et donc satisfaisants. Leur valeur est 0.88, 0.73 et 0.97 respectivement pour les températures du pic 1 et du pic 2 ainsi que pour l'aire du pic 2.

L'évolution des caractéristiques du pic 2 avec la déformation implique que les erreurs expérimentales et d'optimisation sont ajoutées. Par conséquent, l'adéquation des modèles sur les données est limitée, particulièrement dans le cas de l'évolution de la température, voir figure V.26.

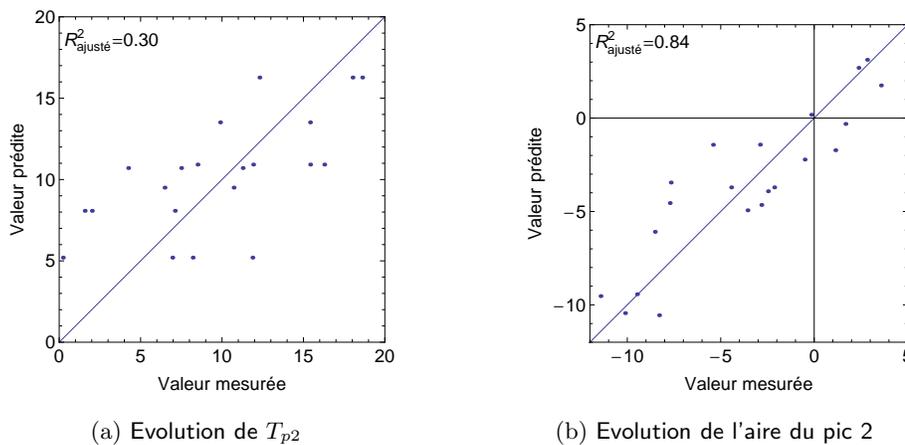


Figure V.26 : Modèles représentant l'évolution des caractéristiques du pic 2 avec la prédéformation

Les difficultés rencontrées avec l'évolution de la température du pic 2 peuvent avoir pour origine le fait que la différence de température entre les prédéformations 0 et 2% n'est pas assez élevée et se confond donc avec l'erreur expérimentale. Seuls les facteurs taux de charges et présence d'agents d'adhésion semblent avoir une influence sur cette évolution.

### 3.3 Remarque sur les modules de conservation et de perte

L'étude des modules de conservation et de perte en fonction de la température et de la prédéformation (figure V.27) ne fournit pas d'information complémentaire à l'essai précédent à température ambiante. L'observation des modules en fonction de la température permet cependant de vérifier que l'influence mesurée à température ambiante est représentative du comportement. Les modules de conservation et de perte à 0 °C et à 60 °C ont été traités par la méthode du plan d'expérience, voir chapitre II section 3.

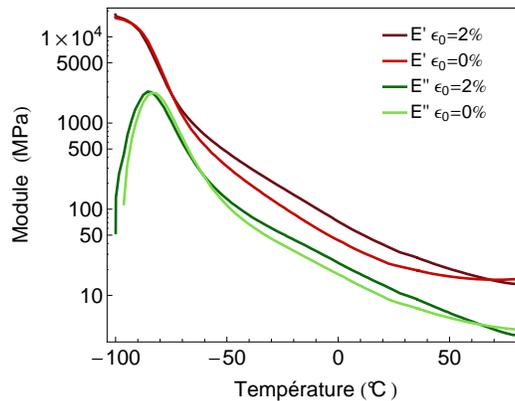


Figure V.27 : Evolution des modules de conservation et de perte en fonction de la température et de la prédéformation, composition 13.

Les facteurs du plan d'expérience ont qualitativement la même influence sur les modules à 0 et 60 °C que celle observée à température ambiante, donc entre 20 et 25 °C. Etant donnée l'adéquation plus ou moins bonne des modèles avec les mesures expérimentales, comparer les influences des facteurs sur la non linéarité en fonction de la température serait trop audacieux. Enfin, pour réaliser une étude de l'influence de la température sur la non linéarité il conviendrait de choisir la température des modules étudiés en fonction de la température de transition vitreuse de chaque matériau. En conclusion, l'influence de la prédéformation sur les valeurs des modules paraît, au moins qualitativement, identique sur une large plage de température.

Il a été choisi de se concentrer ici sur le facteur de perte  $\tan\delta$ . Le facteur de perte est le rapport des modules et son évolution est donc liée aux variations relatives des valeurs des modules en fonction de la température.

### 3.4 Manifestation de la transition vitreuse

Le premier pic de  $\tan\delta$  est une manifestation de la transition vitreuse subie par le matériau. La température du maximum de ce pic est fortement corrélée avec la température de transition vitreuse  $T_g$ , voir figure V.28. La droite tracée est optimisée par moindres carrés dans Mathematica<sup>®</sup>. Sa pente vaut 1, cependant les températures du pic 1 doivent être diminuées

de  $-8.2^{\circ}\text{C}$  pour être en adéquation avec les températures mesurées pour  $T_g$ . L'influence du plastifiant observée sur  $T_g$  est similaire sur la température du pic 1, voir figure V.28b.

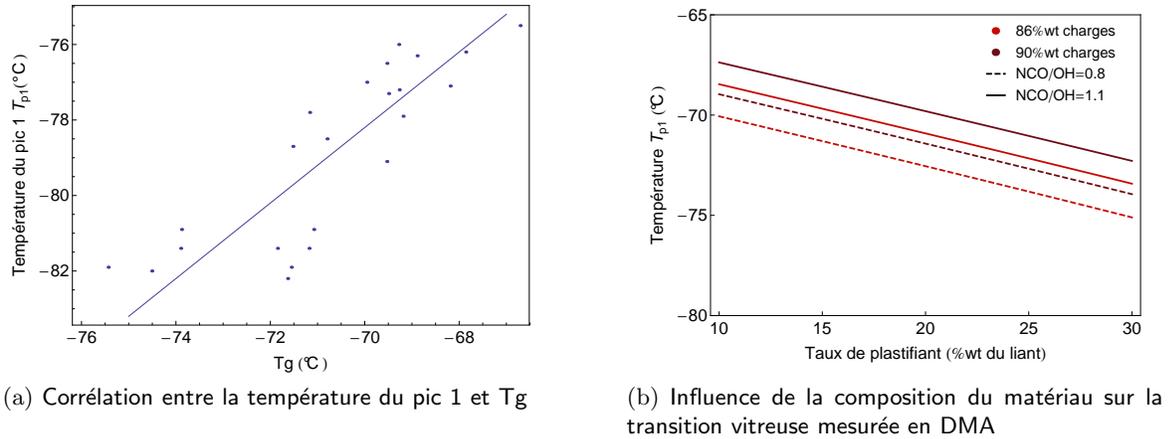


Figure V.28 : Transition vitreuse et mesure de DMA

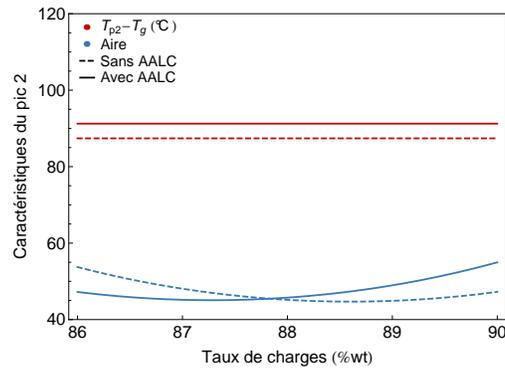
La figure V.28b indique que le taux de charge et le rapport NCO/OH ont une influence importante sur la température du pic 1 alors que leur influence sur  $T_g$  est négligeable. Cela est sans doute le résultat du caractère mécanique de la mesure de DMA. De même, il a été montré que la température du pic 1 dépend de la fréquence des sollicitations (Ferry, 1970).

### 3.5 Origine du deuxième pic

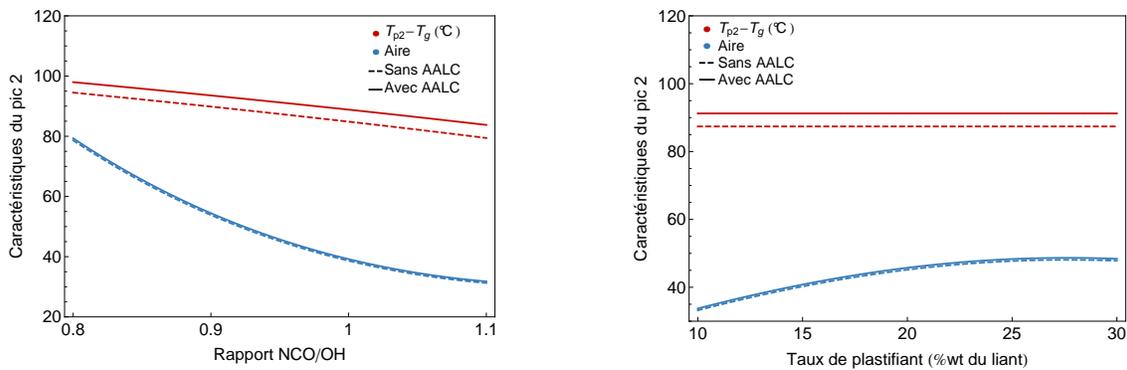
Les différentes hypothèses concernant l'origine du deuxième pic de  $\tan\delta$  ont été discutées dans la section 1.5. La première hypothèse est que ce pic correspond à la transition d'une phase rigide dans le matériau, possiblement située autour des charges. Compte tenu des résultats expérimentaux obtenus précédemment pour le propergol, l'hypothèse de l'écoulement des molécules libres de faible masse molaire est privilégiée. L'influence des facteurs du plan d'expérience sur ce comportement devrait permettre de confirmer ce choix.

Tout d'abord, le taux de charges n'a aucune influence sur la température de ce pic, voir figure V.29, et l'influence des charges sur l'aire du pic est fortement dépendante de la présence d'agents d'adhésion. En l'absence d'agent d'adhésion, l'aire du pic diminue lorsque le taux de charges augmente alors que l'effet opposé est observé lorsque des agents d'adhésion sont présents. Ceci pourrait confirmer la première hypothèse. Cependant, il convient de rappeler que les mécanismes d'adhésion liant-charge favorisent la création de fraction soluble. Cette observation peut donc aussi confirmer la deuxième hypothèse.

L'observation de la figure V.30 permet de définitivement choisir la deuxième hypothèse. En effet, l'aire du pic diminue lorsque la réticulation augmente, voir figure V.30a. Or la réticulation favorise a priori le fonctionnement des agents d'adhésion et donc la création d'une phase rigide autour des charges. Dans le cas de l'hypothèse 1, une augmentation de l'aire du pic serait observée. L'influence du plastifiant est finalement décisive : l'aire du pic augmente avec le taux de plastifiant, voir figure V.30b. Selon la première hypothèse, la variation du

Figure V.29 : Influence du taux de charges sur les caractéristiques du deuxième pic de  $\tan\delta$ 

taux de plastifiant serait sans effet. L'influence est ici clairement établie et ne dépend pas des agents d'adhésion, elle n'est donc pas le résultat d'une interaction malvenue.



(a) Influence du rapport NCO/OH, taux de charges = 88%wt, taux de plastifiant = 20%wt du liant

(b) Influence du taux de plastifiant, taux de charges = 88%wt, rapport NCO/OH = 0.95

Figure V.30 : Influence des facteurs sur le deuxième pic de  $\tan\delta$ 

Ces observations s'expliquent de façon simple si le deuxième pic est attribué à l'écoulement des molécules de polymère libre. Dans ce cas, l'aire du pic dépend de la proportion de molécules libres de faible masse molaire dans la microstructure. Cette aire diminue donc lorsque le rapport NCO/OH augmente. Le plastifiant limite les enchevêtrements et augmente la mobilité moléculaire. De plus, la présence de plastifiant pendant la réaction de réticulation favorise la création de polymère libre, voir chapitre III section 1.4. La présence de plastifiant implique donc une plus grande quantité de macromolécules de polymère libre de faible masse molaire susceptibles de subir un écoulement. Sont cependant concernées par ce mécanisme uniquement les macromolécules linéaires, ce qui exclut a priori les portions de réseau dont la présence a été mise en évidence lorsque le rapport NCO/OH est faible, voir chapitre III section 1.3.

L'aire du pic, bien que proportionnelle à la quantité de chaînes libres, comprend aussi la

contribution du réseau. Dans une étude similaire sur un matériau non chargé, il a été montré que cette contribution est inférieure de plus d'un ordre de grandeur à celle des chaînes libres et peut donc être négligée (Urayama et al., 2001). La question ne se pose plus lors de l'étude de l'influence de la prédéformation puisque les aires à 0 et 2% de prédéformation sont soustraites l'une à l'autre.

La température du pic ne dépend que du rapport NCO/OH, voir figure V.30. Cette température diminue légèrement lorsque le rapport NCO/OH augmente. Il a été montré qu'une diminution de la masse molaire des macromolécules libres a pour conséquence une diminution de la température du pic (Sidorovich et al., 1971). Par contre, une augmentation de la densité de réticulation du réseau devrait avoir pour conséquence une augmentation du temps de relaxation et donc une augmentation de la température. Dans le cas présent, il n'est pas possible de déterminer si l'influence du rapport NCO/OH sur la température du pic est due à une compétition entre une modification de la masse molaire ou de la quantité des molécules libres et une augmentation de la densité de réticulation. Le rapport NCO/OH influe sur tous les paramètres de la reptation. Il serait nécessaire de comparer les réponses de molécules de même masse molaire dans des réseaux dont la densité de réticulation varient ou à l'inverse, des molécules de masses molaires variées dans des réseaux identiques.

L'aire du pic est donc une indication de la quantité de macromolécules libres de faible masse molaire susceptibles de subir un écoulement. La température du pic serait la température d'activation liée à la mobilité moléculaire de ces chaînes dans le réseau et dépend donc de la masse moléculaire des chaînes libres et de la taille de maille du réseau.

### 3.6 Effet de la prédéformation

Lorsque le matériau est déformé, la température du deuxième pic augmente alors que son aire diminue, voir figures V.31 et V.32. Le fait que la température augmente pourrait être dû à une diminution de la taille de maille du réseau en raison de la déformation. D'après le modèle du tube, le temps de reptation est alors plus long et la température du pic augmente.

Pour que l'écoulement ait lieu, deux conditions doivent être réunies : l'augmentation de mobilité moléculaire de la chaîne et l'augmentation de la taille des mailles du réseau, engendrées par l'élévation de la température. La reptation des chaînes est alors activée. L'aire du pic diminue, ce qui signifie que la quantité de chaînes concernées par cet écoulement diminue. Or, le fait d'appliquer une déformation supérieure au seuil de non linéarité et donc à l'élongation maximale du réseau (voir section 2.4) implique qu'une partie du réseau atteint une déformation suffisante pour que sa taille de maille diminue. Dans ce cas, les chaînes libres situées dans cette partie du réseau n'ont plus la possibilité d'effectuer des mouvements de grande amplitude et donc de diffuser par reptation, en tout cas pas à la même température. Il ne peut être exclu que la température d'écoulement de ces chaînes soit alors fortement augmentée et sorte de la zone de mesure.

L'influence du taux de charges et des agents d'adhésion sur l'évolution du deuxième pic est encore une fois le résultat du phénomène d'amplification des déformations, voir figures V.31. En effet, l'augmentation du taux de charges accentue l'augmentation de la température et la diminution de l'aire.

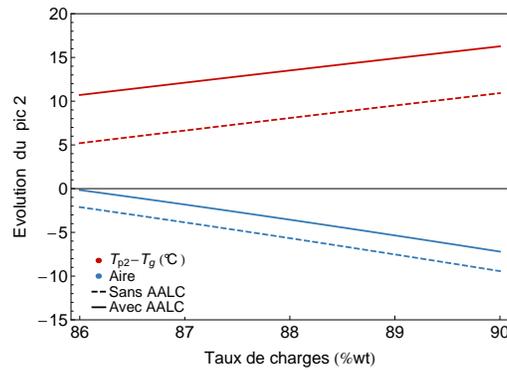
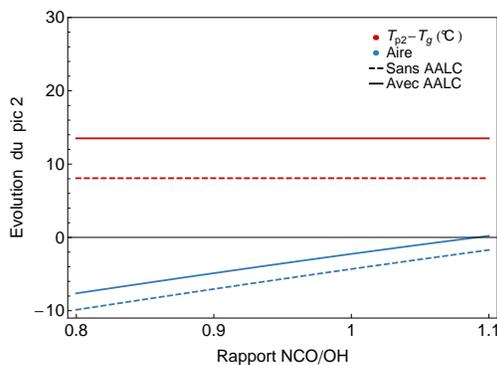


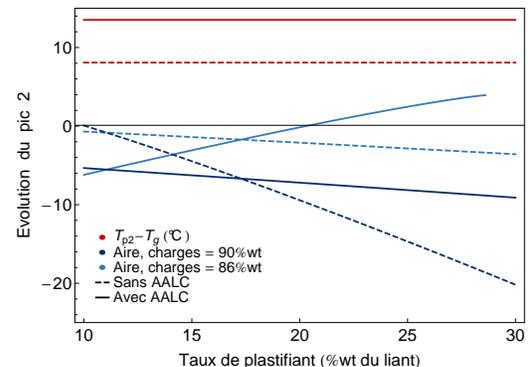
Figure V.31 : Influence du taux de charges sur l'évolution du deuxième pic avec la prédéformation

La présence d'agents d'adhésion favorise l'augmentation de la température quel que soit le taux de charges. De plus, la température ne dépend que de ces deux facteurs. Il a été remarqué que le modèle correspondant à cette caractéristique est particulièrement éloigné des mesures expérimentales. Par conséquent son étude ne sera pas approfondie.

La diminution de l'aire du pic tend vers une valeur nulle lorsque le rapport NCO/OH augmente. Comme il a été montré grâce aux essais de caractérisation de la microstructure, voir chapitre III section 1, un rapport NCO/OH élevé signifie une diminution importante de la quantité de polymère libre dans la microstructure et une forte augmentation de la densité de réticulation. Ainsi, les molécules sont en grande partie réticulées. Par conséquent, aucune molécule ne peut s'écouler, que ce soit à 0 ou 2% de prédéformation et la différence entre les deux pics devient nulle. Lorsque le rapport NCO/OH est faible, la diminution de l'aire du pic est importante. Une quantité non négligeable de macromolécules voit donc sa mobilité moléculaire diminuer au cours de la déformation.



(a) Influence du rapport NCO/OH, taux de charges = 88%wt, taux de plastifiant = 20%wt du liant



(b) Influence du taux de plastifiant, taux de charges = 90%wt, rapport NCO/OH = 0.95

Figure V.32 : Influence des facteurs sur l'évolution du deuxième pic de  $\tan\delta$

L'aire du pic diminue d'autant plus que le taux de plastifiant augmente, voir figure V.32b.

Seul le modèle issu des matériaux contenant des agents d'adhésion et un faible taux de charges présente un comportement différent. La présence de plastifiant augmente l'aire du pic dans le matériau non déformé en favorisant la mobilité de certaines molécules de masse molaire légèrement élevées, voir section 3.5. La mobilité de ces molécules est alors plus susceptible d'être restreinte par une déformation du réseau. Une forte diminution est donc observée. De plus, un fort taux de charges crée une amplification des déformations qui accentue cet effet du plastifiant.

Lorsque le matériau contient des agents d'adhésion et que le taux de charges est faible, l'évolution de l'aire du pic augmente jusqu'à atteindre des valeurs positives. Cela suppose que des chaînes sont "libérées" par la déformation. La forte interaction des agents d'adhésion avec la quantité d'isocyanates dans la composition et de polymère libre dans la microstructure pourrait apporter des éléments de réponse à cette anomalie. Cependant, étant donnée l'erreur introduite par la limite de température imposée aux essais, aucune conclusion ne peut être apportée à cette observation relativement marginale.

## Conclusion

La mesure du comportement en fonction de la température complète les essais réalisés précédemment à température ambiante. Ces essais permettent tout d'abord de vérifier que l'influence de la prédéformation sur les modules de conservation et de perte est proche d'être constante sur une large plage de température.

L'objectif est de mettre en évidence l'influence de la prédéformation sur le comportement de la fraction soluble. L'évolution de  $\tan\delta$  en fonction de la température présente deux pics. Le pic aux basses températures est le résultat de la transition vitreuse. Le pic aux températures plus élevées a une origine physique plus discutée. Les mesures expérimentales ont montré que ce pic correspond à l'écoulement final des chaînes de polymère libres dans le réseau.

Ce mécanisme est la conséquence de la présence de macromolécules de faible masse molaire dans un réseau de même nature chimique. Lorsque la température est suffisamment élevée, les chaînes ont une mobilité moléculaire forte et le réseau est lui-même plus mobile. Les chaînes libres peuvent alors diffuser par reptation dans le réseau. Le temps de relaxation associé à ce mouvement dépend de la masse molaire des chaînes libres et de la taille de maille du réseau (modèle du tube). La température du pic est liée à ce temps de relaxation alors que l'aire du pic est une indication de la quantité de chaînes libres concernées par ce mécanisme.

Lorsque le matériau est prédéformé, la température augmente alors que l'aire du pic diminue. Par conséquent, l'écoulement des chaînes est rendu plus difficile par la prédéformation et une partie des chaînes libres ne subit plus cet écoulement. La prédéformation a pour résultat de réduire la taille de maille du réseau dans les parties du liant les plus contraintes et donc d'empêcher les mouvements de grande amplitude des chaînes libres situées dans ces zones.

## 4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'influence de la prédéformation et de la température sur la réponse du matériau a été étudiée. Le gonflement du réseau a une influence particulièrement importante sur le comportement mécanique. Cette observation pourrait expliquer les propriétés mécaniques particulières observées lorsque le propergol est faiblement réticulé. Le plan d'expérience ne permet cependant pas de comparer des réseaux identiques à différents taux de gonflement.

De plus, le mécanisme prépondérant paraît être le réarrangement des charges pendant la déformation. La question que l'on se pose, dans l'optique d'une future modélisation, est : *Les mécanismes à l'origine de la non linéarité sont-ils isotropes ?* Les études présentées dans le chapitre suivant ont pour objectif de répondre à cette problématique.



## Chapitre VI

# Comportement macroscopique quasi-statique et prédéformations multiaxiales

L'étude DMA du chapitre V a mis en évidence une forte non linéarité en fonction de la prédéformation et de la température. Etant donné le mécanisme de réarrangement des charges discuté précédemment, la question se pose naturellement de l'anisotropie du comportement induite. Dans ce chapitre, l'étude est approfondie dans un cadre multiaxial.

La première partie présente l'influence de la contraction de la microstructure, résultat du retrait de molécules solubles par gonflement, sur la non linéarité en fonction de la prédéformation. Ce retrait de matière est donc ici considéré comme une prédéformation triaxiale.

La mesure du comportement après réorganisation des charges dans la direction orthogonale paraît pertinente. La deuxième partie de ce chapitre propose un protocole expérimental et une méthode d'exploitation des mesures de DMA avec prédéformation biaxiale.

L'objectif est d'observer le comportement dans le domaine linéaire ainsi que l'évolution du seuil et de la pente de la non linéarité pour les deux types de prédéformation.

## 1 INFLUENCE DE LA CONTRACTION DE LA MICROSTRUCTURE

Cette série d'essais a deux objectifs. A la suite des observations réalisées dans le chapitre V, ces essais permettent de comparer le comportement d'un même réseau à plusieurs niveaux de gonflement positifs ou négatifs (contraction). Le gonflement et la contraction, occasionnée par le retrait de la fraction soluble, peuvent être considérés comme différents niveaux de prédéformation triaxiale. Le premier objectif est de déterminer si cette "prédéformation" modifie la non linéarité du comportement.

De plus, les liquides de gonflement sont de nature chimique différente et présentent des viscosités variées. La caractérisation de l'influence de la nature de la fraction soluble constitue le deuxième objectif.

### 1.1 Création de matériaux par gonflement

#### Méthode expérimentale

Le propergol de référence est modifié par gonflement de façon à créer des matériaux avec des fractions solubles de compositions et de quantités variées. La composition du propergol initial et la méthode expérimentale du gonflement sont décrites en détail dans les sections 1.3 du chapitre I et 1.1 du chapitre III respectivement. La modification du propergol est réalisée en deux étapes : (i) extraction de la fraction soluble, le matériau est gonflé dans du solvant, (ii) le matériau est gonflé avec différents ingrédients de façon à remplacer la fraction soluble extraite. L'organigramme VI.1 décrit ces différentes étapes et le nom donné à l'échantillon obtenu pour chacune.

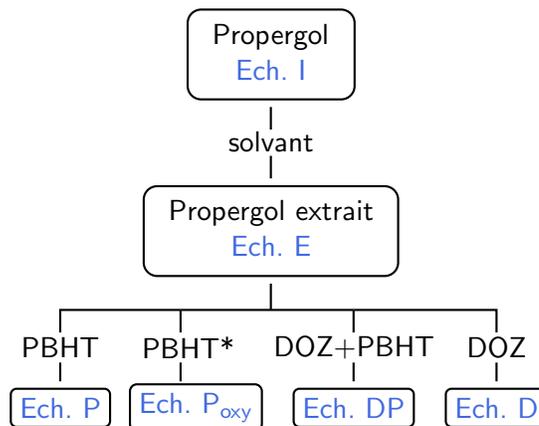


Figure VI.1 : Modification du propergol par gonflement, Ech. = échantillon, PBHT\* = PBHT sans antioxydant

Le propergol initial (Ech. I) est placé dans du solvant, sa fraction soluble est donc extraite et l'échantillon E est obtenu. Cet échantillon E est ensuite gonflé dans du prépolymère PBHT avec et sans antioxydants pour obtenir les échantillons P et P<sub>oxy</sub> respectivement. Le montage est maintenu à 60°C pendant un mois de façon à augmenter la mobilité des chaînes de

	Charges %wt	Gain en masse %wt	Fraction Soluble		
			composition	%wt	% du liant
I	88.0	-	PBHT DOZ	6.8	67.5
E	94.4	0	-	0	0
P	91.9	2.7	PBHT	2.6	43.1
P <sub>oxy</sub>	92.4	2.2	PBHT réticulé	2.2	38.6
DP	92.0	2.6	DOZ PBHT	2.5	42.4
D	72.9	29.5	DOZ	22.8	89.3

Table VI.1 : Composition des matériaux créés par gonflement

polymère et donc améliorer la diffusion du PBHT dans l'échantillon. Pour l'échantillon P<sub>oxy</sub>, cet échauffement a aussi pour conséquence une oxydation du prépolymère de la fraction soluble.

L'échantillon E est aussi gonflé dans du plastifiant (DOZ) et dans un mélange de prépolymère PBHT et de plastifiant dont les proportions sont 70%PBHT/30%DOZ, ceci aboutissant respectivement aux échantillons D et DP. Grâce à l'action du plastifiant, aucune élévation de température n'est nécessaire pour que les produits pénètrent.

Tous les échantillons sont ensuite séchés à température ambiante et pesés tous les jours jusqu'à ce que la masse se stabilise.

### Matériaux obtenus

La composition des matériaux obtenus est présentée dans le tableau VI.1. Le gain en masse est calculé grâce à l'équation (VI.1), où  $M$  représente la masse.  $M_{\text{extrait}}$  est la masse mesurée par pesée après extraction de la fraction soluble. La quantité de fraction soluble (Frac.Sol.) ajoutée dans chaque échantillon par gonflement est mesurée par pesée après séchage et correspond à  $M_{\text{finale}}$ . La quantité de fraction soluble de l'échantillon I a été déterminée précédemment par gonflement.

$$\text{Gain} = \frac{M_{\text{finale}} - M_{\text{extrait}}}{M_{\text{extrait}}} \quad (\text{VI.1})$$

Il convient de remarquer la différence entre la quantité et le taux de charges dans la composition. En effet, tous ces matériaux contiennent la même quantité totale de charges puisqu'aucune particule n'a été ajoutée ou extraite. Cependant, la quantité de fraction soluble remplacée évoluant entre 0 et 29.5%wt du matériau, le taux de charges dans les compositions obtenues montre de fortes variations et n'est qu'une indication de la répartition entre les charges et le liant.

### Difficultés rencontrées

La méthode expérimentale de substitution de la fraction soluble entraîne un certain nombre de complications. Les macromolécules de PBHT ne diffusent pas dans l'échantillon à température ambiante. Il est nécessaire d'augmenter la température de la solution jusqu'à 60 °C pendant un mois. Lors du gonflement dans le PBHT sans antioxydant, cette élévation

de la température a activé une réaction d'oxydation. Il n'a cependant pas été possible de déterminer si cette réaction est uniforme sur l'échantillon ou si des liens se sont créés entre la phase de PBHT ajoutée et le réseau. Il sera supposé dans la suite que cette fraction soluble, qui n'en est sans doute pas une, constitue un encombrement du réseau avec des molécules particulièrement peu mobiles.

L'immersion dans le plastifiant produit un gonflement très important du réseau, la quantité de fraction soluble introduite est environ 4 fois supérieure à celle présente initialement. Alors que tous les autres échantillons présentent une contraction de la microstructure, cet échantillon a donc une microstructure gonflée. De plus, une telle quantité de plastifiant dans la microstructure n'est a priori pas stable. Après quelques jours, le plastifiant diffuse de façon continue hors de l'échantillon.

Le fait de gonfler dans un mélange de plastifiant et de prépolymère implique que la proportion de chacun des constituants dans la fraction soluble est inconnue. La quantité de plastifiant étant très influente sur la température de transition vitreuse, cette température a été mesurée et les résultats apportent des précisions sur la composition des matériaux.

## 1.2 Température de transition vitreuse

La méthode expérimentale de l'essai de calorimétrie différentielle à balayage est décrite dans la section 1.1 du chapitre III. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  obtenues pour les matériaux créés sont indiquées dans le tableau VI.1. Dans un objectif de comparaison, les températures  $T_g$  des composants seuls sont ajoutées.

Ces températures sont tracées en fonction du taux de plastifiant exprimé en pourcentage du liant, voir figure VI.2. Tous les points sont alignés sur une droite d'équation :

$$T_g = -74.9 - 0.34 \times \text{Taux plastifiant.}$$

La quantité de plastifiant est donc le seul facteur influent sur la différence de température de transition vitreuse entre ces matériaux. L'effet du plastifiant est dû à l'augmentation de mobilité des segments créé par l'insertion de molécules de plastifiant entre les chaînes de polymère. L'influence du taux de plastifiant sur  $T_g$  a été mise en évidence dans le cadre du plan d'expérience, voir chapitre III section 1.2, et une droite d'équation très similaire avait été obtenue :

$$T_g = -74.4 - 0.25 \times \text{Taux plastifiant.}$$

La détermination de la température de transition vitreuse permet aussi, dans le cadre de cette série d'essais, de déterminer la composition de l'échantillon DP. Les molécules de plastifiant ayant par définition une mobilité moléculaire plus élevée que celle des macromolécules de polymère, sa diffusion dans le réseau est favorisée. Le point correspondant à l'échantillon DP est placé à un taux de plastifiant de 31.8%wt du liant. Ce point se situe sur la droite donc la fraction soluble du matériau DP est intégralement constituée de plastifiant.

Enfin, ces résultats montrent aussi qu'un éventuel effet de plastification créé par les chaînes de polymère libre sur la transition vitreuse et donc sur la mobilité des segments est négligeable.

Matériau	$T_g$ (°C)
P	-74.1
E	-75.5
P <sub>oxy</sub>	-75.5
PBHT	-80.4
I	-83.6
DP	-85.1
D	-103.4
DOZ	-106.0

Table VI.2 : Températures de transition vitreuse des matériaux créés par gonflement

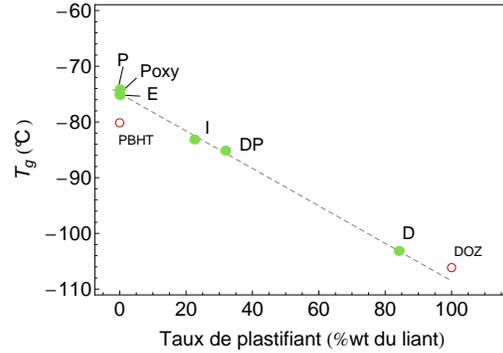


Figure VI.2 : Influence prépondérante du plastifiant sur  $T_g$

### 1.3 Déformation moyenne résultant du procédé de gonflement et séchage

L'évolution de la masse des échantillons a été suivie par pesée à toutes les étapes du procédé de gonflement et remplacement de la fraction soluble. Les masses volumiques du propergol, du polymère et du plastifiant sont connues, voir équation (VI.2). La masse volumique des charges est connue mais n'est pas indiquée ici. De plus, le taux de plastifiant de la formulation est de 22.5%wt du liant, soit 2.7%wt de la masse totale.

$$\begin{aligned}
 \rho_{\text{propergol}} &= 1.81 \\
 \rho_{\text{polymère}} &= 0.91 \\
 \rho_{\text{plastifiant}} &= 0.92
 \end{aligned}
 \tag{VI.2}$$

Dans la suite,  $M$  et  $V$  indiquent respectivement une masse et un volume. Les indices *ini*, *extrait* et *final* indiquent l'étape du procédé concernée par ces quantités, respectivement les étapes initiales, après extraction et finale après gonflement. Posons  $M_{\text{ini}}$  la masse initiale d'un échantillon de propergol, son volume  $V_{\text{ini}} = M_{\text{ini}}/\rho_{\text{propergol}}$  est alors déduit.

Après extraction de la fraction soluble, la masse  $M_{\text{extrait}}$  mesurée permet de déduire la quantité de fraction soluble (VI.3) et donc les masses occupées par le plastifiant (VI.4) et le polymère libre (VI.5) dans l'état initial.

$$F_s = 100 \times \frac{M_{\text{ini}} - M_{\text{extrait}}}{M_{\text{ini}}} \tag{VI.3}$$

$$M_{\text{plastifiant}} = M_{\text{ini}} \times 2.7\% \tag{VI.4}$$

$$M_{\text{polymère libre}} = M_{\text{ini}} \times (F_s - 2.7\%) \tag{VI.5}$$

Le volume de liant non soluble est ensuite calculé (VI.6). De plus, le volume de polymère dans l'échantillon initial est calculé et choisi comme volume de référence (VI.7). Cela signifie que l'échantillon initial de propergol I est considéré comme gonflé par le plastifiant.

$$V_{\text{extrait}} = V_{\text{ini}} - \frac{M_{\text{charges}}}{\rho_{\text{charges}}} - \frac{M_{\text{polymère libre}}}{\rho_{\text{polymère}}} - \frac{M_{\text{plastifiant}}}{\rho_{\text{plastifiant}}} \quad (\text{VI.6})$$

$$V_{\text{ref}} = V_{\text{ini}} - \frac{M_{\text{charges}}}{\rho_{\text{charges}}} - \frac{M_{\text{plastifiant}}}{\rho_{\text{plastifiant}}} \quad (\text{VI.7})$$

Le gain en masse après gonflement a été calculé, voir équation (VI.1) et tableau VI.1. Le volume de l'échantillon après gonflement  $V_{\text{final}}$  en est déduit (VI.8).

$$V_{\text{final}} = V_{\text{extrait}} + \frac{M_{\text{finale}} - M_{\text{extrait}}}{M_{\text{extrait}}} \times \rho_{\text{polymère}} \quad \text{ou} \quad \rho_{\text{plastifiant}} \quad (\text{VI.8})$$

$$\text{Gonflement} = 100 \times \frac{V_{\text{final}} - V_{\text{ref}}}{V_{\text{ref}}} \quad (\text{VI.9})$$

Le gonflement est défini comme la variation de volume entre la référence, qui correspond à l'état non perturbé du polymère, et l'étape finale (VI.9). Le volume occupé par la fraction soluble dans l'échantillon initial est de 13.5%. Etant donnée la faible quantité de molécules libres ajoutées, la plupart des matériaux subissent en réalité une contraction de leur microstructure plutôt qu'un gonflement.

La déformation est supposée identique dans toutes les directions. Cette hypothèse est équivalente à celle de caractériser une sphère déformée anisotropiquement par le rayon de la sphère de même volume, voir figure VI.3. La déformation moyenne  $\varepsilon_m$  est alors définie par :

$$\varepsilon_m = (1 + \text{Gonflement})^{\frac{1}{3}} - 1.$$

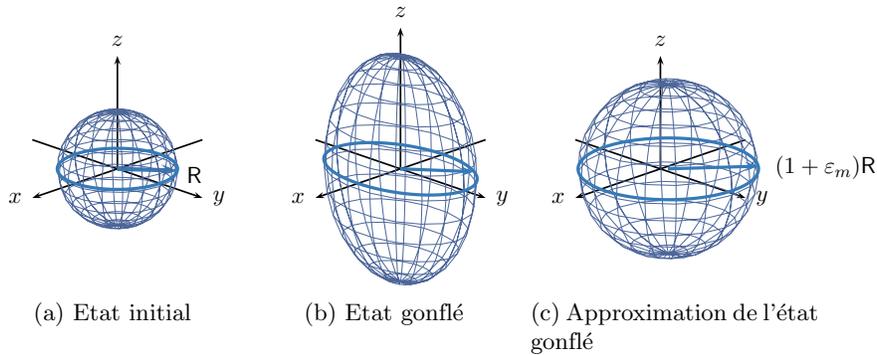


Figure VI.3 : Hypothèse d'isotropie du gonflement

Le gonflement et la déformation moyenne obtenus pour chacun des matériaux sont indiqués dans le tableau VI.3. Logiquement, la déformation est minimale pour l'échantillon extrait dont la quantité de fraction soluble est nulle. Elle augmente ensuite pour atteindre une valeur positive pour l'échantillon D où la quantité de fraction soluble ajoutée est supérieure à la quantité initiale, voir figure VI.4.

	Gonflement	$\epsilon_m$
E	-55.7%	-23.8%
P <sub>oxy</sub>	-27.8%	-10.3%
DP	-23.1%	-8.4%
P	-22.1%	-7.99%
I	36.3%	10.9%
D	313.8%	60.5%

Table VI.3 : Gonflement et déformation moyenne

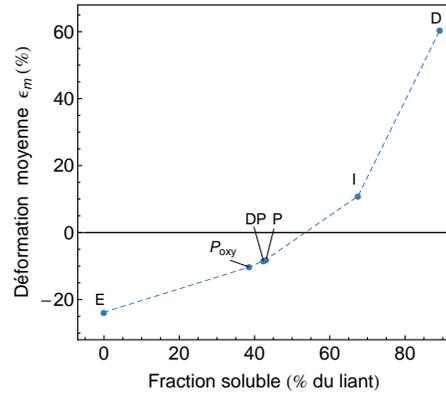


Figure VI.4 : Evolution de la déformation moyenne  $\epsilon_m$  en fonction de la quantité de fraction soluble introduite

### 1.4 Essais de DMA avec prédéformation

Le protocole de l'essai DMA est identique à celui du chapitre V section 2. Les conditions d'essais sont précisées dans le tableau V.1 et l'amplitude des oscillations est  $\epsilon_a = 0.01\%$ . Cette amplitude est trop faible pour obtenir une mesure correcte du déphasage du matériau D, voir figure VI.5b. Cependant, le matériau E ne peut supporter une amplitude supérieure donc cette valeur a été conservée.

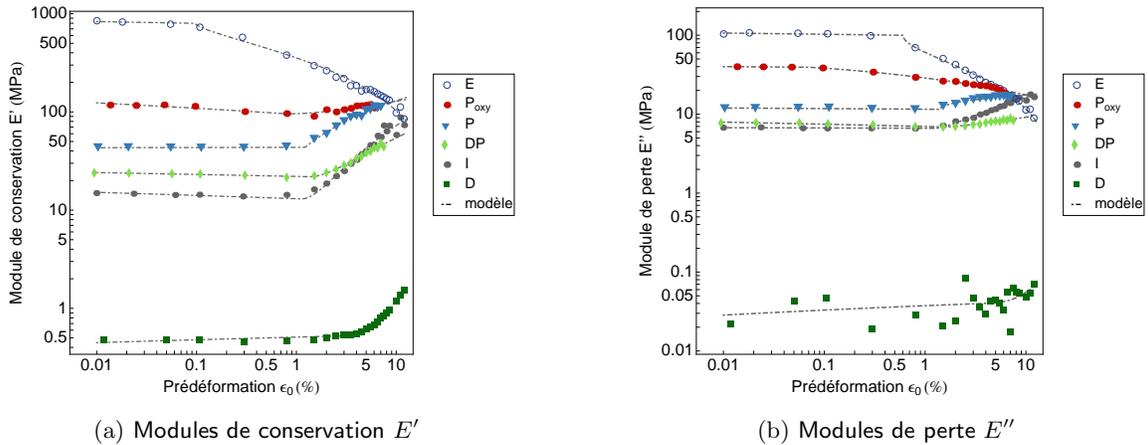


Figure VI.5 : Propriétés mécaniques dynamiques en fonction de la prédéformation et modèle identifié

De même que dans l'étude du chapitre V section 2, le modèle de l'équation (V.1) est identifié sur les résultats expérimentaux. La valeur du plateau, le seuil et la pente sont calculés. La pente du plateau  $\beta$  qui paraît non négligeable (figure VI.5) est de plus analysée.

### Comportement dans le domaine linéaire

Les valeurs  $A$  et les pentes  $\beta$  des plateaux caractérisent le domaine linéaire du comportement, lorsque la prédéformation est inférieure au seuil  $\varepsilon_t$ , voir figure VI.6.

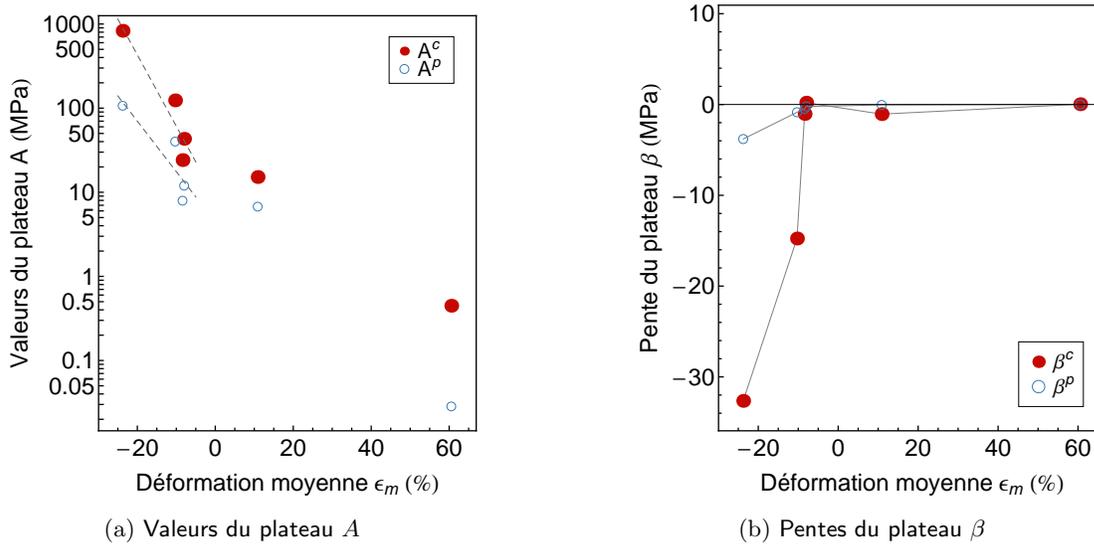


Figure VI.6 : Caractérisation du domaine linéaire

Tout d'abord, les valeurs des plateaux du module de conservation  $A^c$  et du module de perte  $A^p$  diminuent lorsque la déformation moyenne augmente, voir figure VI.6a. Le gonflement entraîne une diminution immédiate du taux de charges (tableau VI.1) mais aussi de la densité de réticulation. La réduction des modules de conservation et de perte à faible prédéformation est donc logique.

De plus, les comportements semblent uniquement influencés par la contraction. Contrairement à la supposition faite initialement, la nature de la fraction soluble et donc sa viscosité a peu d'influence sur la valeur des modules. Cette absence d'influence a été remarquée auparavant par Busfield et al. (2000). L'effet de la plastification est alors marginal et ne permet pas d'expliquer les variations de modules observées, voir figure VI.7.

Les modules se situent dans un intervalle extrêmement large de valeurs, de 0.5 à 1000 MPa. Le gonflement ou la contraction du réseau est donc un facteur particulièrement influent sur le comportement macroscopique. Ceci confirme les propositions avancées sur le gonflement du réseau dans le chapitre V section 2.3. De plus, la non linéarité observée en DMA peut donc être le résultat de la contraction de la microstructure avec la déformation, voir chapitre V section 2.4. Cependant, un réarrangement des charges durant le séchage après extraction est a priori isotrope alors qu'un réarrangement similaire durant un essai de DMA avec prédéformation est nécessairement anisotrope.

Les pentes de plateaux  $\beta^c$  et  $\beta^p$  ne sont significativement négatives que pour les matériaux E et P<sub>oxy</sub>, voir figure VI.6b. Ce sont les matériaux dont la contraction est la plus importante. Un phénomène d'endommagement à très faible déformation n'est pas à exclure. Dans ce cas, le domaine linéaire ne l'est pas réellement. Un seuil de non linéarité est cependant identifié.

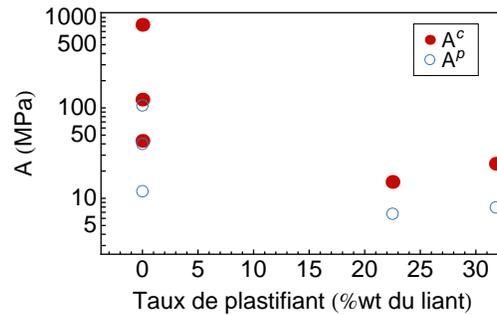


Figure VI.7 : Absence d'influence de la plastification sur les matériaux contractés

Il correspond plus à un changement de pente qu'à un passage du domaine linéaire à celui non linéaire. Pour tous les autres matériaux, les pentes des plateaux sont proches d'une valeur nulle.

### Comportement dans le domaine non linéaire

Le comportement des matériaux dans le domaine non linéaire est particulièrement varié, voir figures VI.8. Les seuils de non linéarité  $\varepsilon_t$  augmentent globalement lorsque la déformation moyenne augmente, voir figure VI.8a. La valeur obtenue pour l'échantillon I est cependant inférieure à celle attendue, comparativement aux autres matériaux. Comme il a été remarqué dans le chapitre V section 2, la valeur du seuil obtenue par optimisation des paramètres du modèle est sujette à de nombreuses réserves.

Il a été suggéré dans le chapitre V section 2 que l'entrée dans le domaine non linéaire corresponde au fait que les chaînes du réseau atteignent leur élongation maximale. Il a de plus été observé sur du caoutchouc naturel que l'extensibilité maximale du réseau diminue lorsque le réseau est gonflé (Mullins, 1959). Ici, le seuil évolue de façon opposée à celle attendue après ces observations. Cependant, le gonflement a des conséquences très différentes de la contraction, ce qui explique la discontinuité du comportement entre -8 et 10%. Il est supposé que le comportement mesuré est le résultat de la réorganisation spatiale des charges et non de la déformation du réseau.

Par conséquent, dans le domaine linéaire, le liant évolue en fonction de la prédéformation appliquée selon sa capacité à se déformer, directement dépendante de la densité du réseau de charges. Le seuil de non linéarité est alors la prédéformation à partir de laquelle le liant n'est plus capable de compenser la déformation imposée et la destruction du réseau de charges est initiée. Lorsque le réseau de charges est particulièrement dense, par exemple pour l'échantillon E, le polymère du liant est fortement contraint et une faible prédéformation,  $\varepsilon_t^s = 0.097\%$ , suffit à modifier l'organisation des charges et à initier le domaine non linéaire.

Il est nécessaire de réaliser des essais similaires mais plus précis. Partant d'un réseau unique après extraction, il conviendrait de réaliser des gonflements à des taux préalablement fixés et avec des liquides identiques. Les taux de gonflement devront tenter d'atteindre des valeurs plus régulières et fournir plus de données. La mesure du comportement en DMA des matériaux ainsi obtenue serait particulièrement intéressante pour préciser l'influence du

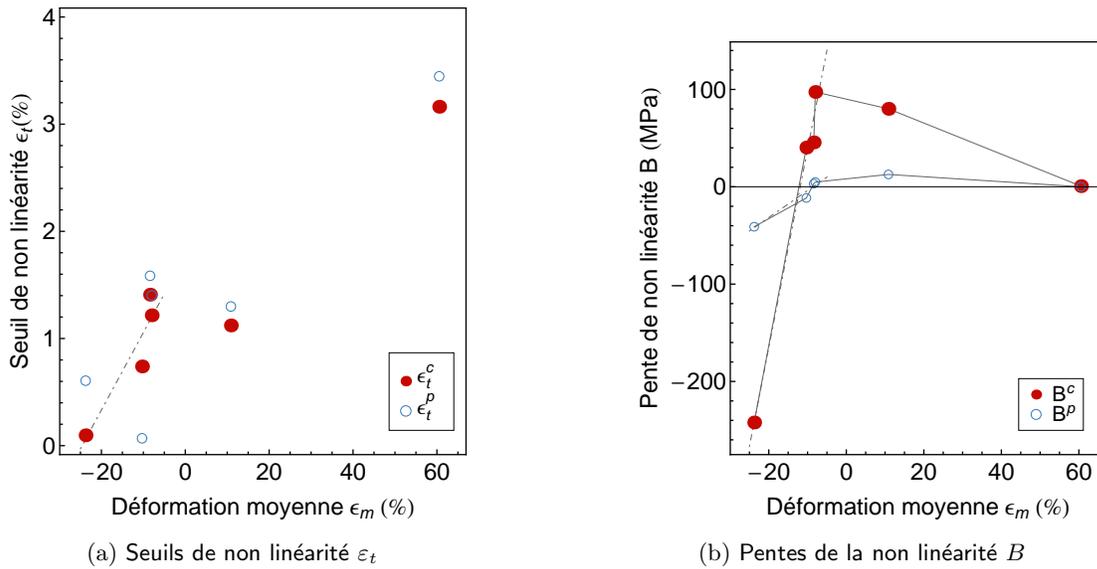


Figure VI.8 : Caractérisation du domaine non linéaire

mécanisme de réarrangement des charges et pour explorer l'influence du réseau polymère sur ce mécanisme et notamment sur le seuil de la non linéarité.

Les pentes de non linéarité  $B^c$  et  $B^p$  augmentent fortement lorsque la déformation moyenne  $\epsilon_m$  augmente et tant que celle-ci reste négative, voir figure VI.8b. Comme pour le comportement dans le domaine linéaire, une forte discontinuité est observée entre -8 et 10% de déformation moyenne. Au-delà de 10%, les pentes diminuent lorsque la déformation moyenne augmente.

Comme discuté précédemment, le comportement mesuré est celui du réseau de charges. Les matériaux présentent une densité de réseau de charges et des valeurs de plateau  $A^c$  et  $A^p$  en relation avec la déformation moyenne. Les pentes de non linéarité  $B^c$  et  $B^p$  quantifient l'évolution des modules lorsque le réseau de charges est modifié par la prédéformation uniaxiale  $\epsilon_0$ .

Il semble que les modules de conservation et de perte tendent vers une valeur unique à forte prédéformation quel que soit l'échantillon à l'exception de l'échantillon D, voir figures VI.5a et VI.5b. Cette observation implique que la réorganisation des charges anisotrope créée par la prédéformation uniaxiale entraîne des valeurs de modules fixées indépendantes de l'état initial du réseau de charges. Ce mécanisme de réorganisation anisotrope est en compétition avec la réorganisation isotrope initiale des charges due au procédé de gonflement puis séchage. De façon schématique, la prédéformation uniaxiale "efface" l'effet de la contraction isotrope. En conséquence, les valeurs des modules à forte prédéformation sont supérieures ou inférieures aux valeurs initiales  $A^c$  et  $A^p$  suivant le réseau de charges créé initialement. Les pentes  $B^c$  et  $B^p$  sont alors respectivement positives ou négatives.

Il est intéressant de remarquer que la pente est nulle pour une déformation non nulle, voir figure VI.8b. Lorsque la pente  $B^c$  ou  $B^p$  est égale à zéro, le module mesuré sur l'arrangement de charges isotrope initial est égal au module à forte prédéformation engendré

par la prédéformation uniaxiale. Ce cas ne correspond ni à l'échantillon initial I ni au réseau de charges le plus compact créé dans l'échantillon E. Ainsi, le réseau de charges du propergol initial pourrait être plus dense. Puisque la quantité de charges contrôle la performance énergétique du matériau, l'augmentation du taux de charges est un objectif récurrent pour ce type de matériaux. Cependant, il est nécessaire de maintenir des propriétés mécaniques satisfaisantes de façon à permettre la fabrication des chargements et à éviter un endommagement précoce.

Cette remarque fournit de plus des informations sur les réseaux de charges créés. Les échantillons E et P<sub>oxy</sub> présentent des réseaux de charges dont le module est supérieur à celui obtenu à forte prédéformation. Il est donc suggéré qu'une contraction isotrope de la microstructure engendre un réseau de charges plus concentré qu'une prédéformation uniaxiale. En effet, une prédéformation uniaxiale entraîne une diminution de la section, au moins tant que le matériau n'est pas endommagé, mais aussi une elongation dans la direction de la déformation. Cette elongation et les oscillations de déformation superposées permet la réorganisation des charges et fournit aux chaînes de polymère la possibilité d'adopter différentes conformations.

Finalement, les échantillons D et DP présentent des comportements légèrement différents : l'augmentation du module de perte ne permet pas d'atteindre cette hypothétique valeur fixée à forte prédéformation. Ces échantillons contiennent une grande quantité de plastifiant qui diminuent les frictions entre les chaînes de polymère. Bien que cet effet soit attendu, il suggère aussi que la valeur du module à forte prédéformation dépend de la quantité de plastifiant et non uniquement du réseau de charges, particulièrement si le matériau est gonflé.

## Conclusion

Ces essais apportent des compléments d'information à l'étude détaillée de la non linéarité du comportement en DMA en fonction de la prédéformation. En effet, les matériaux étudiés ici sont tous fabriqués à partir d'un échantillon unique. Ils présentent donc la même structure du réseau et la même quantité de charges. Les variations entre les échantillons portent sur l'état de gonflement ou de contraction du réseau et sur la quantité et la viscosité de la fraction soluble introduite. Ces deux facteurs sont cependant corrélés. C'est pourquoi les influences de la contraction et de la plastification sont difficiles à isoler l'une de l'autre.

Il apparaît que les mécanismes en jeu dans le comportement non linéaire du propergol en fonction de la prédéformation pourraient être similaires à ceux qui ont lieu durant l'extraction de la fraction soluble et le séchage de l'échantillon. Dans les deux cas, une forte augmentation des modules est observée. Une réorganisation des charges est supposée, isotrope dans le cas de l'extraction et anisotrope lors de la prédéformation.

Cette constatation est complémentaire des observations du chapitre V section 2 : l'amplification des déformations par les charges est sans doute fortement accentuée par cet effet de réarrangement. De plus, le couplage entre l'effet Payne et la prédéformation (voir chapitre V section 2.5) peut trouver son origine dans cette réorganisation.

## 2 MESURES DE DMA AVEC PRÉDÉFORMATIONS BIAXIALES

Cette étude présente une méthode de mesure du comportement biaxial et d'exploitation des données obtenues. L'essai de DMA avec prédéformation biaxiale présente deux difficultés, la première de réalisation technique du montage et la deuxième d'exploitation des mesures obtenues. Un montage spécifique a donc été fabriqué, voir section 2.1, et l'exploitation de la mesure a été réalisée à l'aide d'une étude numérique des champs locaux durant l'essai, voir section 2.2. Cette méthode est appliquée à quelques matériaux du plan d'expérience et les résultats sont encourageants (section 2.3).

### 2.1 Méthode expérimentale

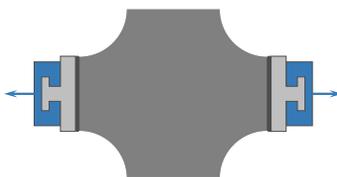
L'essai de DMA sous prédéformations biaxiales a été réalisé sur le propérgol de référence et 4 compositions du plan d'expérience, voir tableau VI.4.

Composition	Taux de charges %wt	Agents d'adhésion	Rapport NC0/0H	Taux de plastifiant %wt du liant
REF	88	oui	0.8	22.5
1	90	non	0.8	30
7	86	oui	0.8	10
10	90	non	0.95	20
15	88	non	0.88	25

Table VI.4 : Composition des matériaux testés sous prédéformations biaxiales

Un échantillon spécifique a été découpé dans des plaques pour chaque matériau, voir figure VI.9a, de façon à limiter les concentrations de contraintes occasionnées par l'application d'un champ de déformation biaxial. Les dimensions de l'échantillon sont  $50 \times 45 \times 5$  mm. Cet essai a nécessité de plus le développement d'un montage spécifique. Des mors particuliers et des barres calibrées ont été fabriquées, voir figure VI.9.

L'appareil de DMA n'étant pas conçu pour ce type de sollicitations, cet essai se déroule en 3 étapes.



#### Etape 1

La prédéformation horizontale est appliquée grâce à un appareil de traction classique.  $\varepsilon_{\text{hor}} = 0\%$ ,  $2\%$ ,  $5\%$  ou  $7.5\%$ .

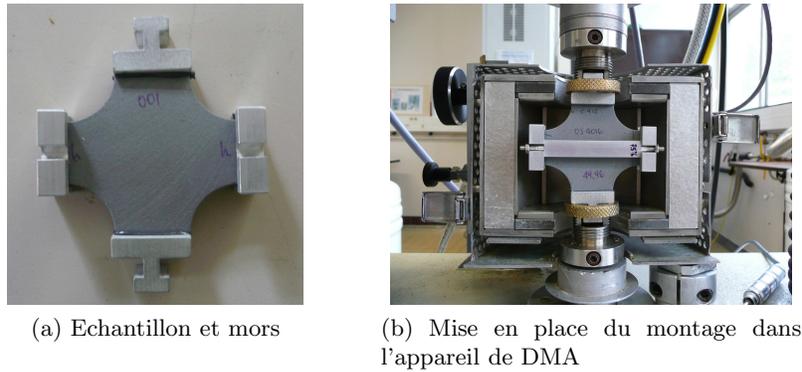
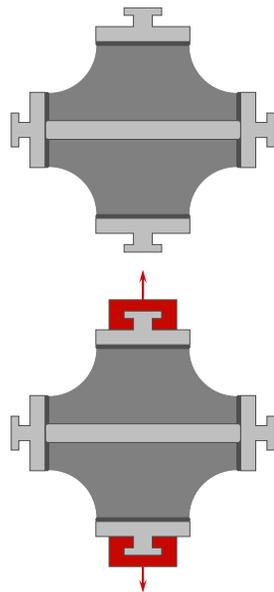


Figure VI.9 : Photographies du montage d'un essai de DMA sous prédéformations biaxiales



### Etape 2

Le déplacement est ensuite maintenu à l'aide de barres rigides. Des mors sont collés sur les surfaces dans la direction verticale. L'échantillon est laissé au repos 48 heures afin d'obtenir un comportement quasi-stabilisé.

### Etape 3

Le montage est placé dans l'appareil de DMA, voir figure VI.9b et est soumis à :

- une prédéformation verticale  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{vert}}$  comprise entre 0.01 et 7.5%,
- des oscillations de déformation de fréquence 5 Hz et d'amplitude  $\varepsilon_a = 0.01\%$ .

L'appareil de DMA mesure le facteur de perte  $\tan \delta$  et la raideur de l'échantillon  $K$  correspondant au rapport entre la force mesurée et le déplacement imposé. Cette grandeur dépend des dimensions de l'échantillon et n'est donc pas une propriété du matériau. Idéalement, une mesure de champ aurait permis de déterminer les déformations et contraintes locales et donc le module du matériau sous prédéformations biaxiales. Le dispositif expérimental nécessaire pour obtenir une mesure précise est alors complexe et coûteux en temps d'installation et de mesure. Dans l'essai présenté ici, seules les grandeurs macroscopiques ont été mesurées.

La figure VI.10 représente les résultats d'une simulation de l'essai, réalisée en petites déformations avec un matériau élastique linéaire. L'influence de ces hypothèses restrictives sur les résultats est étudiée dans la section 2.2. Comme le montre la figure VI.10, les champs de déformation sont hétérogènes dans la microstructure. Dans un essai uniaxial, les déformations sont quasi homogènes et, connaissant les dimensions de l'échantillon, le module du matériau est déduit de la raideur. Ce n'est pas le cas dans l'essai biaxial. Il est donc nécessaire de

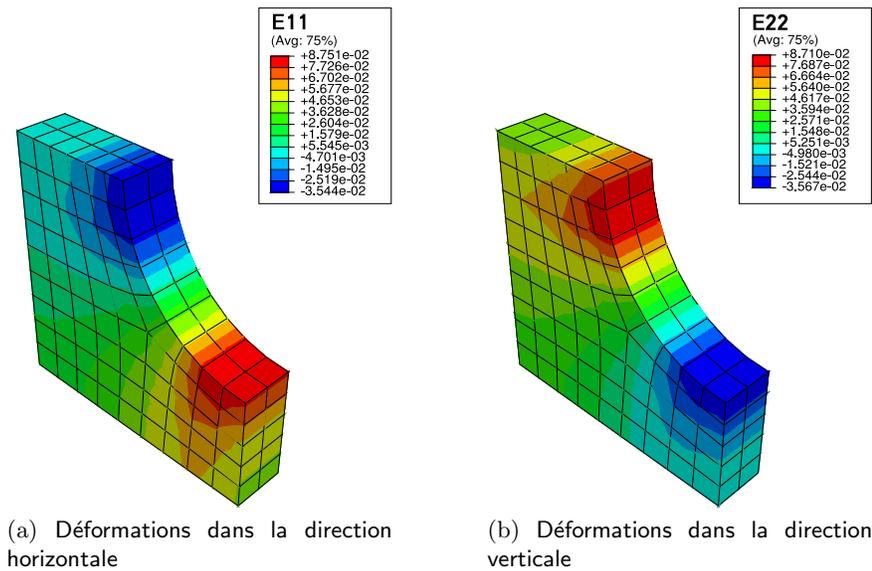


Figure VI.10 : Représentation de l'inhomogénéité des déformations dans l'échantillon durant une sollicitation biaxiale. Les déplacements imposés dans les directions horizontale et verticale sont identiques

déterminer les relations de passage entre les grandeurs macroscopiques mesurées et les valeurs locales de la contrainte et de la déformation, pour pouvoir en déduire le module complexe du matériau. Ce sera l'objet de la section 2.2. L'angle de déphasage est supposé identique en tout point de l'échantillon, il est donc directement obtenu par la mesure.

Une fois le module obtenu, un modèle identique à celui du chapitre V section 2 (équation (V.1)) est identifié à partir des résultats expérimentaux. Les valeurs du plateau ainsi que du seuil et de la pente de la non linéarité sont déterminées.

## 2.2 Détermination des relations de passage des grandeurs macroscopiques aux champs locaux

La détermination des relations de passage est décrite en détail par Thorin (2010).

### Méthode

En supposant le matériau élastique linéaire, deux matrices de passage sont déterminées, une entre les forces mesurées et les contraintes locales et l'autre entre le déplacement imposé et les déformations locales. L'erreur engendrée par les hypothèses est étudiée dans la section 2.2.

Les notations sont définies sur la figure VI.11a. Les symboles  $F$ ,  $S$ ,  $D$  et  $U$  indiquent respectivement une force, une section, une longueur initiale et un déplacement. Les directions 1 et 2 sont les directions horizontale et verticale.

L'essai se réalise en plusieurs étapes. Par conséquent, le déplacement  $U_2$  est appliqué après le déplacement  $U_1$ . La longueur  $D_1$  est définie comme la longueur initiale de l'échantillon

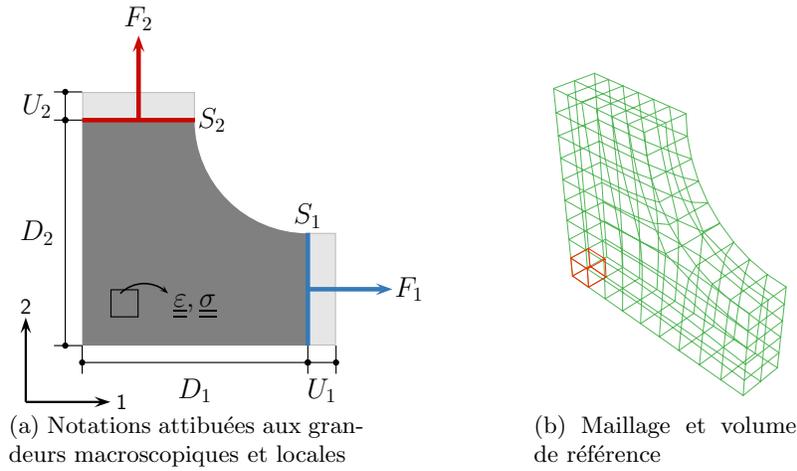


Figure VI.11 : Définitions des grandeurs de l'essai et du maillage de l'échantillon

dans la direction 1 alors que  $D_2$  est la longueur dans la direction 2 après l'application du déplacement  $U_1$ , donc au début de l'étape 3. La longueur  $D_2$  est donc inférieure à la dimension de l'échantillon dans sa configuration initiale. Cette différence de définition entre  $D_1$  et  $D_2$  détruit la symétrie du problème.

Les contraintes et déformations macroscopiques sont définies par les équations (VI.10) et (VI.11). Dans le cas de l'expérience décrite précédemment :  $\mathcal{E}_1 = \varepsilon_{\text{hor}}$  et  $\mathcal{E}_2 = \varepsilon_{\text{vert}}$ .

$$\Sigma_i = \frac{F_i}{S_i} \quad (\text{VI.10})$$

$$\mathcal{E}_i = \frac{U_i}{D_i} \quad (\text{VI.11})$$

Un volume élémentaire est choisi au coeur de l'échantillon, voir figure VI.11b. Les déformations et contraintes locales,  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  et  $\underline{\underline{\sigma}}$ , sont supposées homogènes dans ce volume, voir section 2.2.

Le principe est de modéliser par éléments finis un essai de traction biaxiale sur un matériau linéaire élastique. A partir des valeurs  $\mathcal{E}_i$ , les contraintes  $\Sigma_i$  sont calculées numériquement dans Abaqus<sup>®</sup>. Les déformations et contraintes  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  et  $\underline{\underline{\sigma}}$  sont extraites du calcul dans le volume choisi. Ces calculs impliquent que le principe de superposition des déformations et des contraintes dans les directions 1 et 2 est vérifié. Les matrices de passage sont alors déduites grâce aux équations (VI.12) et (VI.13).

$$\underline{\underline{\sigma}} = \mathbf{L}_\sigma \Sigma_{(1,2)} \quad (\text{VI.12})$$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \mathbf{L}_\varepsilon \mathcal{E}_{(1,2)} \quad (\text{VI.13})$$

## Résultats

Le calcul est effectué pour un matériau de raideur unité ( $E=1\text{Pa}$ ) et quasi-incompressible ( $\nu=0.48$ ), en petites déformations. Il a été vérifié que l'évolution des forces  $F$  est linéaire en

fonction de  $U$ , lorsque les déplacements sont suffisamment faibles pour garantir la linéarité géométrique des déformations.

A partir des valeurs  $\underline{\varepsilon}$  et  $\underline{\sigma}$  calculées par éléments finis, les matrices de localisation  $\mathbf{L}_\sigma$  et  $\mathbf{L}_\varepsilon$  sont identifiées. Seules les relations concernant  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\varepsilon_{11}$  et  $\varepsilon_{22}$  sont considérées dans la suite de l'étude. En effet, les coefficients des matrices  $\mathbf{L}$  définissant ces relations sont supérieures aux autres d'au moins un ordre de grandeur, à l'exception de  $\varepsilon_{33}$ . Or  $\varepsilon_{33}$  se déduit de la quasi-incompressibilité du matériau par  $\varepsilon_{33} \approx -(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})$ .

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.651906 & 0.119811 \\ 0.110787 & 0.779163 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \Sigma_1 \\ \Sigma_2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.923296 & -0.364929 \\ -0.310907 & 1.039920 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathcal{E}_1 \\ \mathcal{E}_2 \end{bmatrix}$$

Il est donc à présent possible de déterminer les champs locaux à partir des grandeurs macroscopiques mesurées. Cependant, la variation de contrainte  $\Sigma_1$  dans la direction horizontale lors de l'application d'oscillations de déformation verticales n'est pas mesurée et est estimée par simulation numérique, donc dans le domaine linéaire. L'évolution de cette valeur dans le domaine non linéaire est inconnue.

Les différentes hypothèses nécessaires à la réalisation de la simulation doivent être étudiées afin de valider ces relations de passage et de définir leur limite de validité.

### Estimation des erreurs

Les hypothèses adoptées précédemment sont :

- la linéarité géométrique,
- l'homogénéité des contraintes et déformations dans le volume élémentaire,
- la similarité des champs en élasticité ou en viscoélasticité linéaire.

Des calculs en petites déformations et prenant en compte la nonlinéarité géométrique sont comparés pour des déformations comprises entre 0 et 10%. L'hypothèse de linéarité géométrique est considérée valide pour une erreur inférieure à 6% en contrainte. Le domaine de validité obtenu est  $\mathcal{E}_1^{\max} = 4\%$  et  $\mathcal{E}_2^{\max} = 4.5\%$ . Les essais réalisés à  $\mathcal{E}_1 = 7.5\%$  ne sont donc pas exploitables avec cette méthode. Pour  $\mathcal{E}_1 = 5\%$  et  $\mathcal{E}_2 = 2\%$ , l'hypothèse de linéarité géométrique introduit une erreur maximale relative de 0.8% en contrainte.

L'hypothèse d'homogénéité des contraintes et des déformations locales n'est valable qu'à une échelle donnée. Le but est de vérifier que cette échelle est compatible avec celle de la maille choisie comme volume élémentaire. Pour cela le champ de contrainte dans la maille est comparé avec celui des mailles voisines dans le cas le plus défavorable, soit  $\mathcal{E}_1 = 4\%$ ,  $\mathcal{E}_2 = 4.4\%$ , voir figure VI.12. Le raisonnement est identique avec le champ de déformation qui n'est pas représenté ici. Les hétérogénéités relatives sont d'au plus 6.3% en contraintes et 16% en déformation. L'hypothèse d'homogénéité des champs peut donc être conservée. Il s'agit cependant d'une approximation.

Enfin, l'approximation du comportement du propergol par une loi viscoélastique linéaire permet de simplifier de façon conséquente le calcul numérique. L'échantillon est laissé au repos 48 heures à l'étape 2 du procédé expérimental pour permettre une relaxation des

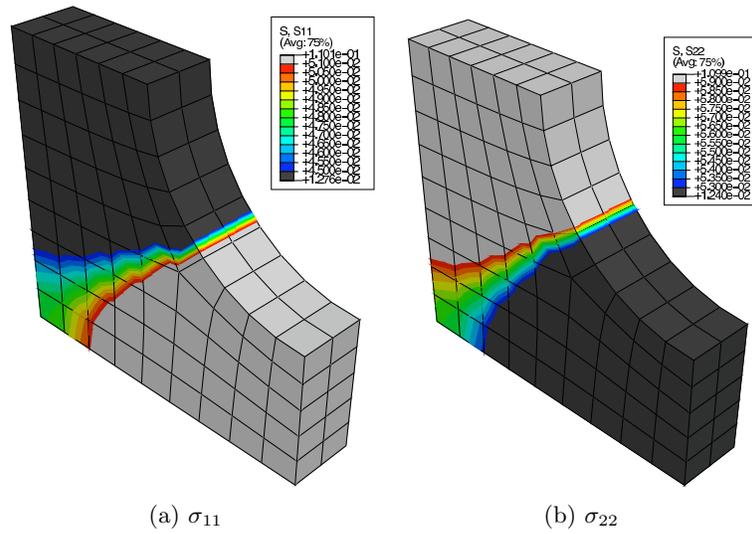


Figure VI.12 : Représentation du champ de contraintes hétérogène

contraintes. Cela ne correspond pas aux temps infinis mais permet d'atteindre un état quasi-relaxé à l'échelle de temps considérée. Par contre, le temps entre l'application de la prédéformation  $\mathcal{E}_2$  et la mesure de DMA n'est que de quelques minutes. Il a été montré que les contraintes présentent un aspect relativement constant durant la mesure de DMA, voir chapitre V section 2.1. Il n'est donc pas déraisonnable de supposer que celles-ci sont stables dans l'échantillon sous prédéformations biaxiales.

L'aspect quantitatif n'étant pas l'objectif de la simulation, seule la relation de proportionnalité entre les grandeurs macroscopiques et locales est étudiée. A un instant donné, particulièrement si la relaxation est faible à l'échelle de temps considérée, un matériau viscoélastique linéaire présente les caractéristiques d'un matériau élastique. De plus, le propergol est considéré viscoélastique linéaire en petites déformations. Il est donc supposé que la relation de proportionnalité est identique pour des matériaux élastiques et viscoélastiques linéaires.

### 2.3 Non linéarité du comportement sous prédéformations biaxiales

Le modèle mathématique de l'équation (V.1) est identifié pour des prédéformations horizontales comprises entre 0 et 5% et des prédéformations verticales élevées, au maximum 7.5%. L'utilisation des relations de passage est donc hasardeuse. Cependant, les points obtenus aux déformations élevées permettent une meilleure identification du modèle, notamment du seuil. Seuls les paramètres du modèle sont étudiés quantitativement par la suite.

#### Comparaison des modules obtenus avec les mesures uniaxiales

Les paramètres du modèle sont comparés pour les mesures réalisées en DMA uniaxiale et biaxiale à 0% de déformation horizontale  $\varepsilon_{hor}$ . Dans la mesure de DMA uniaxiale, la

déformation horizontale est laissée libre alors que lors de la mesure en biaxial, la déformation est imposée nulle. Ces deux mesures ne sont donc pas équivalentes.

Les valeurs du plateau augmentent lorsque la sollicitation est biaxiale, voir figure VI.13. Les pourcentages indiqués sont, l'un au-dessus de l'autre, les évolutions relatives du paramètre par rapport à sa valeur en uniaxial pour, respectivement, les modules de conservation et de perte. Cette augmentation est notablement plus importante pour le matériau 1 qui est fortement chargé, plastifié et peu réticulé. Les mécanismes de réorganisation des charges proposés précédemment (section 1.4) pourraient expliquer ces différences de module. Il a été observé précédemment que le module apparent du propergol est plus élevé lorsque la sollicitation est équilibaxiale et non plus uniaxiale (Nevière, 2006).

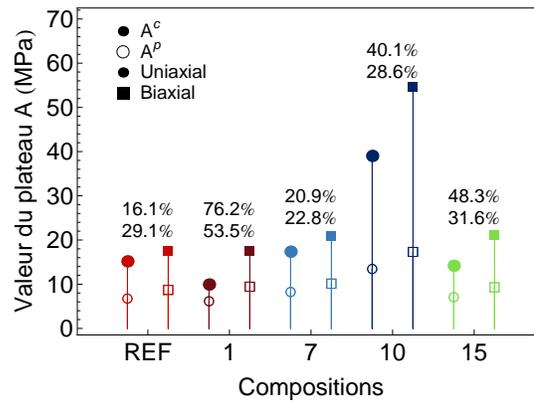


Figure VI.13 : Comparaison des valeurs des plateaux  $A$

La non linéarité du matériau en fonction de la prédéformation verticale  $\varepsilon_{\text{vert}}$  est aussi modifiée par la prédéformation horizontale  $\varepsilon_{\text{hor}}$ , voir figure VI.14a. Le seuil de non linéarité est diminué d'au moins 71.2% et 48.4% pour  $\varepsilon_t^c$  et  $\varepsilon_t^p$  respectivement. Comme il a été remarqué précédemment, voir chapitre V section 2.2, le seuil de non linéarité obtenu est fortement dépendant des contraintes imposées à l'algorithme d'optimisation. Les comparaisons quantitatives ne sont donc qu'une indication.

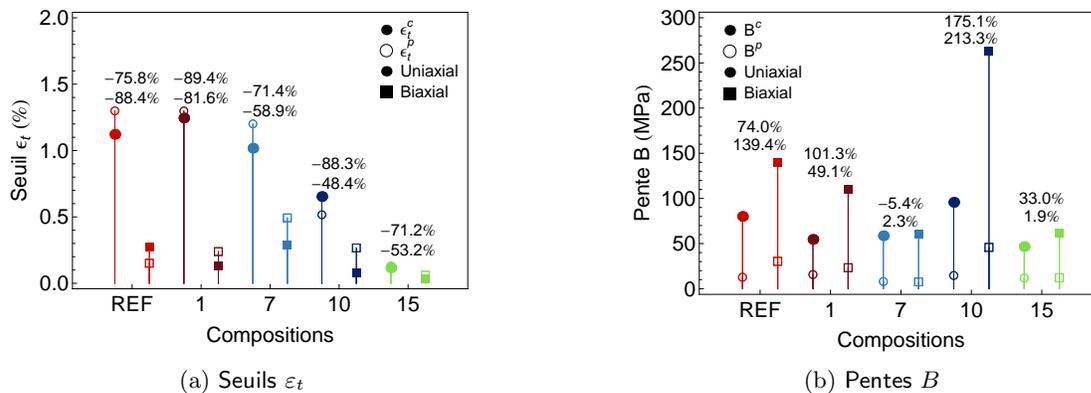


Figure VI.14 : Comparaison des non linéarités sous prédéformations uniaxiales et biaxiales

La pente est par contre fortement augmentée pour tous les matériaux exceptée la composition 7, voir figure VI.14b. Ceci est tout d'abord la conséquence de la diminution du seuil observée. La composition 7 présente des taux de charges et de réticulation faibles. Encore une fois, l'influence du taux de charges est non négligeable.

Dans l'ensemble, la non linéarité est donc accentuée par la prédéformation  $\varepsilon_{\text{hor}}$ . La quantité et la précision des informations obtenues sont cependant insuffisantes pour envisager une explication physique du comportement.

### Influence de la prédéformation $\varepsilon_{\text{hor}}$ sur la non linéarité

Le modèle mathématique proposé pour les mesures de DMA uniaxiales est identifié sur les résultats biaxiaux et la corrélation est satisfaisante, voir figures VI.15 à VI.19. Les intervalles de confiance sont convenables, à l'exception de certaines zones autour des seuils. La détermination du seuil étant un défaut du modèle (chapitre V section 2.2), cette constatation ne remet pas en cause les résultats. Les intervalles de confiance sont parfois particulièrement larges aux grandes prédéformations  $\varepsilon_{\text{vert}}$  mais cela n'est dû qu'à une absence de mesures expérimentales, voir figures VI.15 et VI.18.

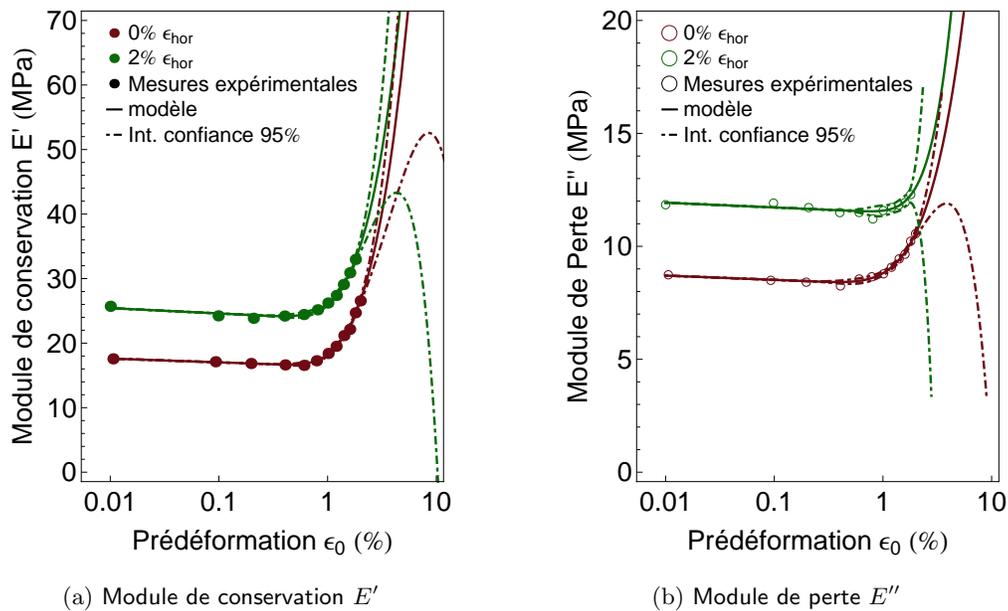


Figure VI.15 : Propergol de référence

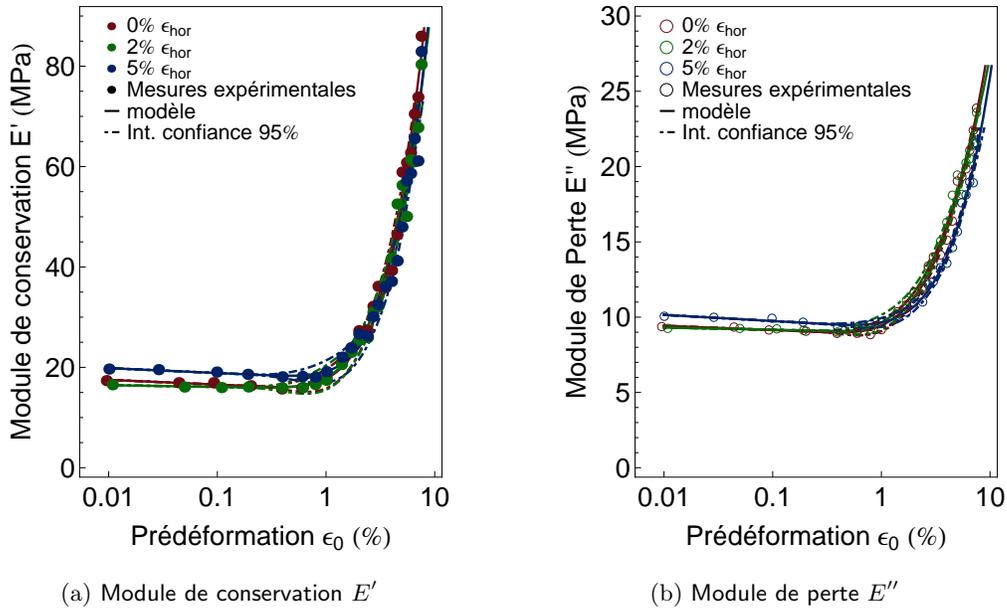


Figure VI.16 : Composition 1

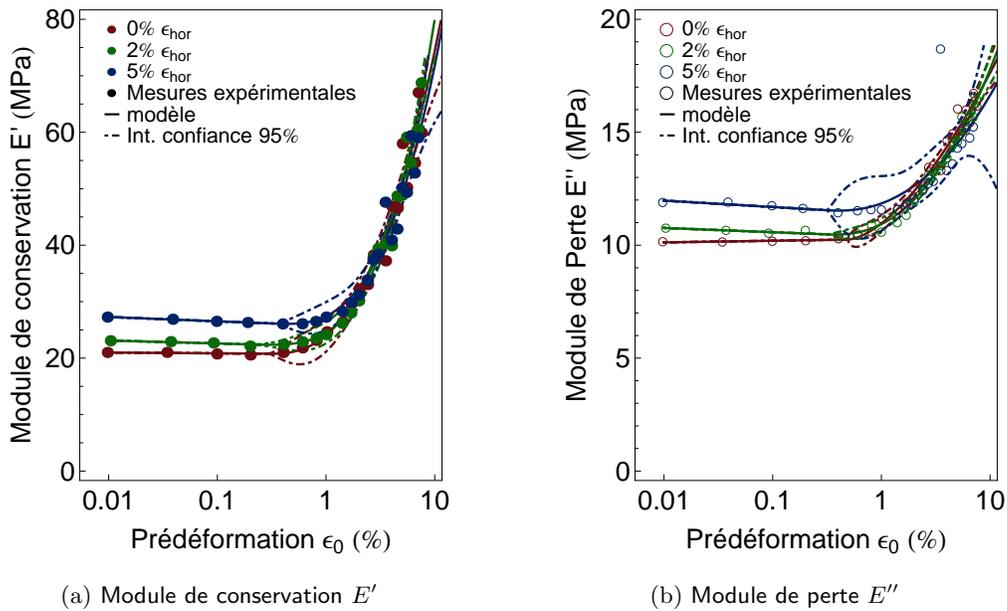


Figure VI.17 : Composition 7

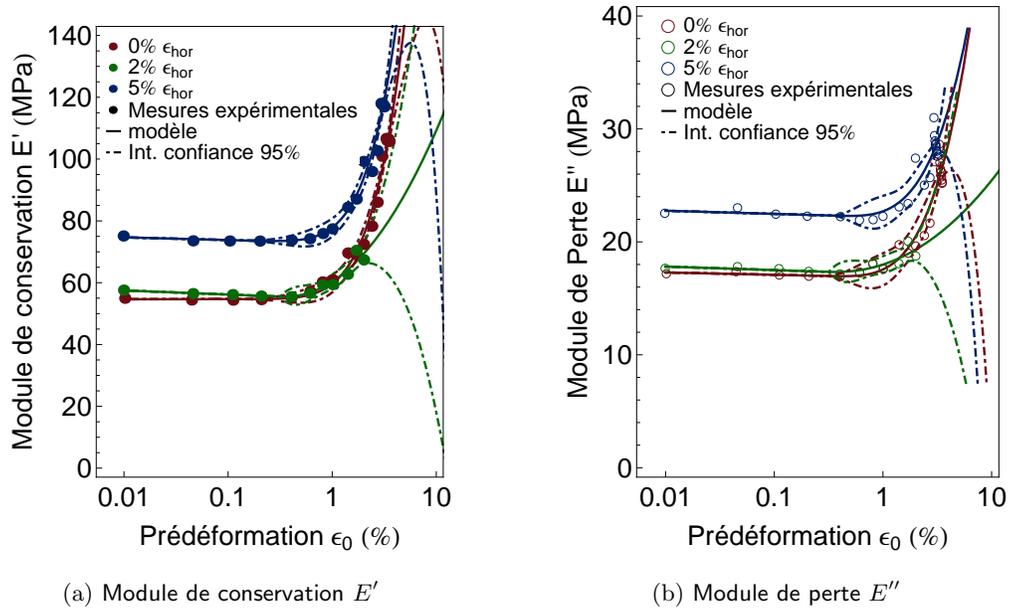


Figure VI.18 : Composition 10

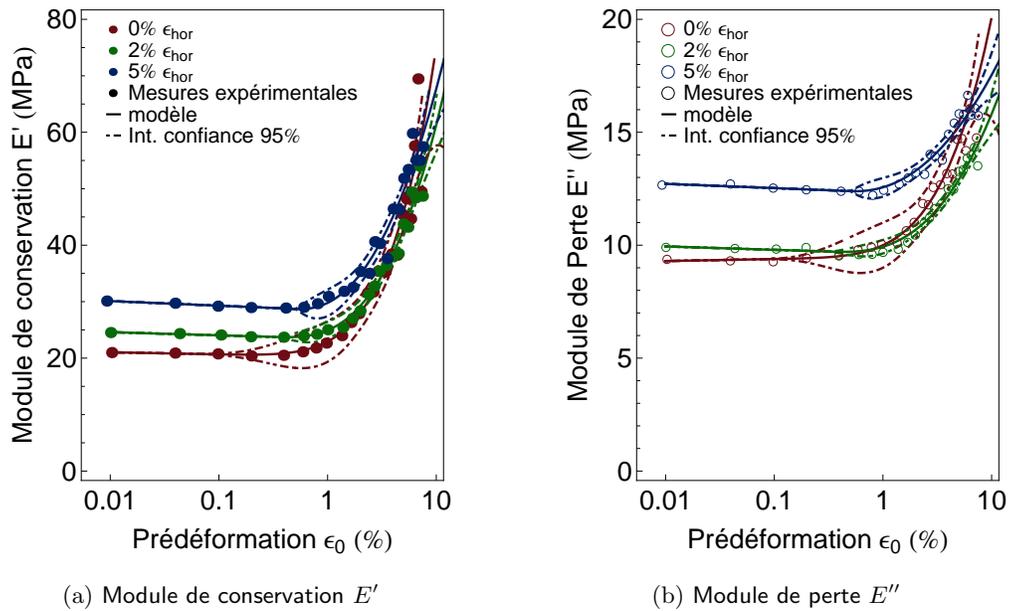


Figure VI.19 : Composition 15

Les courbes dans le domaine linéaire sont relativement éloignées les unes des autres alors qu'une fois le seuil de non linéarité atteint, elles se rapprochent. A partir d'un niveau de prédéformation dépendant de la composition, les courbes se confondent et indiquent donc un comportement similaire. Il en est déduit que la prédéformation  $\varepsilon_{\text{vert}}$  "efface" l'effet de la prédéformation  $\varepsilon_{\text{hor}}$ . Ainsi, il est supposé que la prédéformation  $\varepsilon_{\text{hor}}$  entraîne des mécanismes de réarrangement de la microstructure anisotropes. Ces réarrangements sont annulés par la déformation  $\varepsilon_{\text{vert}}$  dans une direction orthogonale.

L'étude des paramètres des modèles en fonction de  $\varepsilon_{\text{hor}}$  confirme ces observations visuelles. L'influence de la prédéformation horizontale sur la valeur du plateau est similaire quelle que soit la composition du matériau, voir figure VI.20. Lorsque  $\varepsilon_{\text{hor}}$  augmente, la valeur des plateaux  $A^c$  et  $A^p$  augmente en moyenne de 33 et 26% respectivement. Cette observation est donc dans la continuité de l'effet de la biaxialité observé dans le paragraphe précédent.

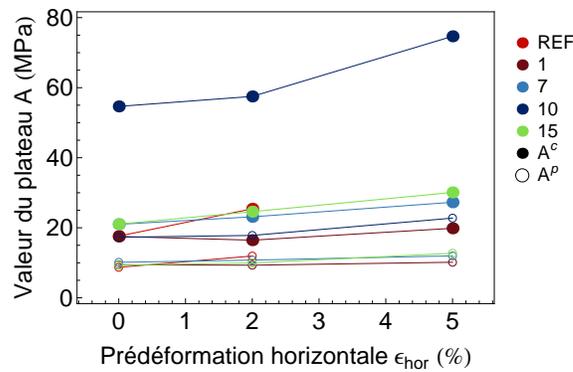


Figure VI.20 : Comportement sous prédéformation biaxiale dans le domaine linéaire

La figure VI.21a montre clairement une valeur privilégiée lorsque  $\varepsilon_{\text{hor}}$  est de 2%. Il s'agit d'un défaut connu du modèle proposé, voir chapitre V section 2.2. L'interprétation de ces résultats est donc impossible.

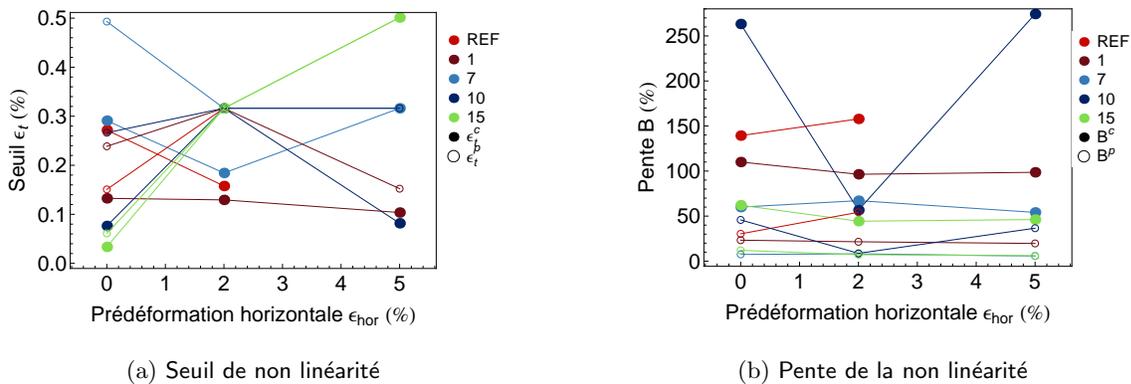


Figure VI.21 : Influence de la prédéformation horizontale sur la non linéarité verticale

Enfin, l'augmentation de la prédéformation  $\varepsilon_{\text{hor}}$  diminue la pente de la non linéarité

en fonction de  $\varepsilon_{\text{vert}}$ , voir figure VI.21b. Les pentes diminuent entre 2 et 50% sauf celles du propergol de référence qui augmentent. Ceci peut être dû à l'absence de mesures au delà de 2% pour ce matériau, ce qui transforme le calcul de la pente en extrapolation du comportement. Cette diminution de pente explique le fait que les mesures soient identiques aux fortes prédéformations, malgré la grande variation des seuils identifiés.

## Conclusion

Le comportement du matériau sous prédéformations biaxiales est difficile à caractériser expérimentalement. La prédéformation est appliquée en deux étapes, un temps de repos est laissé entre chacune des étapes et les longueurs caractéristiques de l'échantillon évoluent en fonction de la prédéformation appliquée. La mesure a cependant été réalisée et les valeurs de la raideur  $K$  et de  $\tan \delta$  sont obtenues à différents pas de prédéformations horizontale et verticale.

Des relations de passage entre les grandeurs macroscopiques mesurées et les champs de déformation et de contrainte locaux sont déterminées grâce à une simulation par éléments finis de l'essai. Ces relations permettent de déterminer le module du matériau à partir de la mesure. Le modèle mathématique proposé pour les mesures de DMA uniaxiales est identifié sur les résultats biaxiaux et la corrélation est satisfaisante.

Le comportement du matériau sous prédéformations biaxiales est similaire qualitativement à celui observé sous prédéformations uniaxiales, mais pas quantitativement. De plus, si une augmentation de la prédéformation horizontale modifie le comportement du matériau, cette modification est annulée par l'addition d'une prédéformation verticale, sans pour autant rejoindre le comportement uniaxial. La non linéarité est fortement modifiée par l'imposition d'une déformation horizontale nulle.

Cette étude présente une méthode de réalisation d'essais de DMA sous prédéformations biaxiales et d'exploitation des résultats. Bien que les hypothèses nécessaires à l'exploitation des mesures soient fortes, les résultats obtenus pour cinq matériaux sont satisfaisants et montrent un comportement qualitativement similaire à celui observé directement par la mesure uniaxiale. De plus, dans le domaine défini par les hypothèses adoptées, l'erreur a été quantifiée et la méthode semble valide. La mesure du comportement viscoélastique du propergol en DMA sous prédéformations biaxiales n'a, à notre connaissance, pas été réalisée auparavant.

Si cet essai est accessible techniquement, l'exploitation des mesures nécessite des approximations qui peuvent être précisées. Par exemple, la mesure de la variation de contrainte dans la direction horizontale lors de l'application d'oscillations de déformation verticales serait une information particulièrement utile afin de vérifier l'approximation réalisée et d'observer son évolution avec la non linéarité verticale. Enfin, la méthode peut être validée dans son ensemble grâce à des essais de mesure de champs. Ces essais consistent à marquer l'échantillon avec des repères et à suivre l'évolution des points pendant la sollicitation afin de mesurer directement les champs locaux. Le montage expérimental est donc plus conséquent. L'idéal serait de réaliser un nombre limité de mesures de champs, de valider la méthode proposée et d'effectuer ensuite les essais simplifiés avec des relations de passage connues entre les grandeurs macroscopiques et les champs locaux.

La méthode n'est valide qu'en petites déformations. L'étendre à des déformations plus importantes nécessite de mettre en place une optimisation numérique des coefficients d'une loi de comportement non linéaire du matériau dans une simulation par éléments finis de l'essai. De plus, une relation de passage différente doit être déterminée à chaque pas de prédéformation en dehors du domaine des petites déformations.

### 3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, l'influence de deux types de prédéformations multiaxiales sur l'évolution des modules de conservation et de perte a été étudiée. La prédéformation triaxiale est induite par une modification de la microstructure alors que la prédéformation biaxiale est appliquée et maintenue mécaniquement. En dépit du fait que ces prédéformations soient fondamentalement différentes, une évolution similaire de la non linéarité est observée dans les deux cas.

Les mécanismes qui étaient supposés prépondérants après observation du comportement avec prédéformation uniaxiale restent les plus probables. La prédéformation dans une direction a tendance à "effacer" l'effet de la prédéformation dans les autres directions. Le réarrangement des charges pendant la déformation correspond à ce type de comportement et les mécanismes microscopiques de déformation paraissent donc superposables. L'application de la prédéformation triaxiale a montré que la viscosité de la fraction soluble n'a que peu d'influence sur le comportement mesuré. Le gonflement du réseau est donc fortement influent.

# Conclusion et perspectives

Le propergol est un élastomère fortement chargé dont la microstructure et le comportement mécanique sont complexes. Dans ces travaux de thèse, il a été proposé de comprendre l'origine physique de ce comportement afin de le modéliser de façon plus précise. Une étude expérimentale multi-échelle sur des matériaux issus d'un plan d'expérience a été réalisée. Les résultats, qui permettent une compréhension détaillée du comportement, constituent aussi une base de données en vue d'une future identification de loi de comportement.

Les travaux expérimentaux et numériques se répartissent de l'échelle de l'atome à l'échelle macroscopique en passant par différentes échelles qualifiées de microscopiques. A l'échelle microscopique du réseau polymère, la caractérisation physico-chimique du liant a montré de fortes interactions entre les éléments de la formulation. Le réseau polymère obtenu n'est pas le résultat direct et linéaire des ingrédients introduits. De plus, la dissociation des différents mécanismes intervenant dans la construction de ce réseau n'est pas aisée.

A l'échelle des charges de perchlorate d'ammonium, les propriétés mécaniques de la phase de la microstructure constituée du liant et des charges fines ont été déterminées grâce à une méthode numérique de localisation. La simulation de la microstructure a de plus mis en évidence le réarrangement des charges avec la déformation et la forte hétérogénéité des contraintes et déformations entre ces charges. La méthode peut aisément être étendue à des modèles de microstructure plus complexes.

Dans le cadre d'une application aux élastomères fortement chargés, cette méthode est encourageante mais nécessite des améliorations. La phase de la microstructure étudiée étant supposée viscoélastique linéaire, il est possible de s'affranchir de l'influence du temps pour identifier un module tangent instantané. Le processus d'optimisation est alors supposément facilité. De plus, la comparaison de cette simulation avec des observations au microscope électronique à balayage ou au microtomographe d'échantillons déformés validerait utilement les conclusions obtenues. D'autre part, il serait bénéfique de comparer la réponse de ce modèle avec les travaux antérieurs faisant intervenir la microstructure du matériau (Funfschilling, 2007, Matous et al., 2007, Nadot-Martin et al., 2006, 2008, 2003) ainsi que sous des sollicitations plus variées (sollicitations biaxiales, prédéformation et sollicitations sinusoïdales). Enfin, il serait profitable d'étendre les conclusions obtenues à des géométries tridimensionnelles. Cela représente une difficulté technique au niveau du maillage, mais la méthode de localisation est identique. Cependant, il est donc implicite que les difficultés inhérentes au problème mathématique de localisation seront aussi identiques pour une étude tridimensionnelle.

La relaxation en résonance magnétique nucléaire permet d'accéder à des informations à l'échelle des atomes. La répartition des protons dans la microstructure est déterminée

grâce aux matériaux du plan d'expérience. Cependant, l'interprétation des mesures sur les échantillons déformés est délicate. Certaines conclusions sont avancées mais l'identification de mécanismes physiques reste hypothétique. Par la suite, il conviendrait d'étudier des systèmes modèles dans lesquels la distribution de temps de relaxation initiale est plus étroite. L'influence de la déformation devrait alors être exacerbée et plus uniforme. De plus, une extension de la plage de temps de relaxation mesurés à des valeurs inférieures à 0.1 ms semble nécessaire et accessible techniquement. Cependant, étant donné les conclusions de l'ensemble des travaux de cette thèse, il apparaît que les mécanismes microscopiques à l'origine du comportement macroscopique se déroulent à une échelle supérieure à celle mesurée par cette technique expérimentale.

A l'échelle macroscopique, l'étude du comportement mécanique s'est concentrée sur l'influence de la prédéformation sur le comportement sous sollicitations sinusoïdales. Une forte non linéarité est observée en fonction de la prédéformation uniaxiale. Deux composants paraissent particulièrement influents sur la non linéarité : (i) les charges qui entraînent une amplification des déformations et dont le réarrangement spatial durant la déformation implique une distribution hétérogène des contraintes, et (ii) le réseau dont l'élongation maximale est contrôlée par l'ensemble des éléments de la formulation (agents d'adhésion, plastifiant, agents réticulants) à travers sa densité de réticulation et son taux de gonflement.

Les informations obtenues grâce à ces essais pourraient être plus précises si les signaux de déplacement et de force étaient directement enregistrés et exploités. La représentation des résultats sous la forme de la norme du module complexe et du facteur de perte est commode et efficace mais restrictive car elle ne représente que les deux premiers coefficients de la série de Fourier obtenue à partir du signal. Cela implique cependant de mettre au point une calibration et un traitement de ces signaux, ce qui n'a pas été fait dans cette thèse.

La question de l'isotropie des mécanismes microstructuraux est résolue grâce à deux études du comportement avec prédéformations multiaxiales. Des matériaux ont été modifiés par gonflement et absorption, occasionnant ainsi une contraction de la microstructure considérée comme une prédéformation triaxiale. Une méthode de réalisation d'essais de DMA avec prédéformation biaxiale a de plus été proposée et validée numériquement. Bien que la prédéformation soit appliquée de façon fondamentalement différente, les deux séries d'essais montrent le même comportement. En résumé, l'effet de la prédéformation sur les modules de conservation et de perte dans une direction est "effacée" progressivement par la prédéformation dans une direction orthogonale. Les mécanismes de déformation microscopiques paraissent donc superposables.

Il serait très utile de confronter les résultats obtenus grâce aux essais de DMA avec prédéformation biaxiale à des essais de mesure de champs. Le montage nécessaire à des mesures de champs est plus important et donc plus coûteux en temps. L'objectif est de réaliser un nombre limité de mesures de champs, de valider la méthode proposée et d'effectuer ensuite les essais simplifiés avec des relations de passage connues entre les grandeurs macroscopiques et les champs locaux. Un essai simple de caractérisation du comportement sous sollicitations biaxiales serait alors mis au point.

La modélisation du comportement du propergol sous sollicitations sinusoïdales avec prédéformation constitue la suite logique de cette étude. Le travail expérimental conséquent réalisé dans cette thèse permet de donner une direction claire à un futur effort de modélisation. De plus, une base de données de résultats expérimentaux est maintenant disponible pour

identifier une loi de comportement. Ces résultats sont nécessaires pour réellement valider la capacité d'une loi de comportement à représenter la réponse du matériau.

Parmi les modèles existants (Haupt et al., 2000, Mason, 1960, Morman, 1983), le modèle phénoménologique de Lion et al. (2009) à variable interne semble le plus adapté au comportement observé expérimentalement. En effet, non seulement ce modèle prend en compte les grandes déformations, mais, de plus, les éléments nécessaires à la représentation de l'effet de la prédéformation, de la fréquence et de l'amplitude de la déformation sinusoïdale sont mis en place.

Il convient donc d'identifier les paramètres de la loi à l'aide des résultats expérimentaux disponibles. Cette première étape permettra de déterminer si d'éventuelles modifications sont nécessaires pour représenter correctement le comportement du propergol. Le couplage entre l'effet Payne et l'effet de la prédéformation devrait notamment susciter quelques difficultés. Dans une deuxième étape, la loi modélisant le comportement du propergol sous sollicitations sinusoïdales avec prédéformation doit être intégrée à la modélisation globale du comportement.

Les travaux de cette thèse permettent en outre de conclure que, si une modélisation du comportement est mise au point, elle pourra sans difficulté être étendue à une large gamme de compositions.

Enfin, la compréhension d'autres particularités du matériau est possible. Par exemple, l'effet Mullins sous chargement cyclique met probablement en jeu des mécanismes similaires au comportement sous chargement sinusoïdal. Une modélisation plus précise de cette non linéarité est donc envisageable.



# Bibliographie

- Adicoff, A. and A. Lepie (1970). Effect of tensile strain on the use of the WLF equation. *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 953–966.
- Amiable, R. (1998). *Les matériaux énergétiques*, Volume 259 of *Que sais-je ?* Presses Universitaires de France.
- Anderson, M. and P. Whitcomb (2005). *RSM Simplified : Optimizing Processes Using Response Surface Methods for Design of Experiments*. Productivity Press, New York.
- Arai, K. and J. Ferry (1986). Differential dynamic shear moduli of various carbon-black-filled rubbers subjected to large step shear strains. *Rubber Chem. Technol.* 59, 605–614.
- Areias, P. and K. Matous (2008). Finite element formulation for modeling nonlinear viscoelastic elastomers. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 197, 4702–4717.
- Azoug, A., R. Pradeilles-Duval, A. Constantinescu, and R. Nevière (2009). Relations structure-propriétés dans les élastomères fortement chargés. In *XIX<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique CFM'2009, Marseille*.
- Berriot, J., F. Martin, H. Montes, L. Monnerie, and P. Sotta (2003). Reinforcement of model filled elastomers : characterization of the crosslinking density at the filler-elastomer interface by  $^1\text{H}$  NMR measurements. *Polymer* 44, 1437–1447.
- Bessaha, N. (1995). *Adhésion de matériaux polyuréthanes : application aux propulseurs à base de propegols solides*. Ph. D. thesis, Université de Haute-Alsace.
- Box, G. and D. Cox (1964). An analysis of transformations. *J. R. Stat. Soc. Ser. B-Stat. Methodol.* 26(2), 211–252.
- Brunette, C., S. Hsu, M. Rossman, W. MacKnight, and N. Schneider (1981). Thermal and mechanical properties of linear segmented polyurethanes with butadiene soft segments. *Polym. Eng. Sci.* 21(11), 668–674.
- Brunette, C. and W. MacKnight (1982). Thermal transition and relaxation behavior of polybutadiene polyurethanes based on 2,6-toluene diisocyanate. *Rub. Chem. Technol.* 55, 1413–1425.
- Bueche, F. (1960). Molecular basis for the Mullins effect. *J. Appl. Polym. Sci.* 4(10), 107–114.

- Busfield, J., C. Deeprasertkul, and A. Thomas (2000). The effect of liquids on the dynamic properties of carbon black filled natural rubber as a function of pre-strain. *Polymer* *41*, 9219–9225.
- Böhm, H. (2004). Cism courses and lectures. In *Mechanics of microstructured materials*. Springer Wien New York.
- Callaghan, P. and E. Samulski (1997). Molecular ordering and the direct measurement of weak proton-proton dipolar interactions in a rubber network. *Macromol.* *30*, 113–122.
- Carr, H. and E. Purcell (1954). Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical Review* *94*(3), 630–638.
- Cerri, S., M. Bonh, K. Menke, and L. Galfetti (2009). Ageing behaviour of composite rocket propellant formulations. In *Proceedings of the 3rd EUCASS conference, Versailles*.
- Clement, F., L. Bokobza, and L. Monnerie (2005a). Investigation of the Payne effect and its temperature dependence on silica-filled polydimethylsiloxane networks. Part I : Experimental results. *Rub. Chem. Technol.* *78*(2), 211–231.
- Clement, F., L. Bokobza, and L. Monnerie (2005b). Investigation of the Payne effect and its temperature dependence on silica-filled polydimethylsiloxane networks. Part II : Test of quantitative models. *Rub. Chem. Technol.* *78*(2), 232–244.
- Cohen-Addad, J. (2002). NMR in soft polymeric matter : nanometer scale probe. In V. Litvinov and P. De (Eds.), *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*, Chapter 8, pp. 291–320. Rapra Technology Ltd.
- Cohen-Addad, J. and R. Dupeyre (1983). Strongly entangled polymer chains in a melt. Description of N.M.R. properties associated with a submolecule model. *Polymer* *24*, 400–408.
- Cohen-Addad, J. and A. Guillermo (1984). Effects of polymer chain disentanglement on NMR properties. I. Proton magnetic relaxation in polyisobutylene. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* *22*, 931–955.
- Cohen-Addad, J. and P. Huchot (1991). Vulcanized polybutadiene. Swelling and NMR observation of stretching. *Macromol.* *24*, 6591–6599.
- Dannenberg, E. and J. Brennan (1966). Strain energy criterion for stress softening in carbon-black-filled vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* *39*, 597.
- Dartois, S., C. Nadot-Martin, D. Halm, A. Dragon, and A. Fanget (2009). Discrete damage modelling of highly-filled composites via direct multiscale "morphological approach". *J. Multiscale Model.* *1*, 347–368.
- Davenas, A. (1989). *Technologie des propergols solides*. Masson.
- Davies, J., A. Thomas, and K. Akutagawa (1996). The effect of low molar mass liquids on the dynamic mechanical properties of elastomers under strain. *Prog. Rubber Plastics Technol.* *12*(3), 174–190.

- De Gennes, P. (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press.
- de la Fuente, J., M. Fernandez-Garcia, and M. Cerrada (2003). Viscoelastic behavior in a hydroxyl-terminated polybutadiene gum and its highly filled composites : effet of the type of filler on the relaxation process. *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 1705–1712.
- Deloche, B. and E. Samulski (1981). Short-range nematic-like orientational order in strained elastomers : a deuterium magnetic resonance study. *Macromol.* 14, 575–581.
- Doi, M. and S. Edwards (1986). *The Theory of polymer dynamics*. Clarendon Press.
- Dubault, A., B. Deloche, and J. Herz (1987). Effects of trapped entanglements on the chain ordering in strained rubbers : a deuterium magnetic resonance investigation. *Macromol.* 20, 2096–2099.
- Dutta, N., D. Khastgir, and D. Tripathy (1990). The effect of carbon black concentration on the dynamic mechanical properties of bromobutyl rubber. *J. Mater. Sci.* 9, 3–13.
- Dutta, N. and D. Tripathy (1990). Influence of large static deformations on the dynamic mechanical properties of bromobutyl rubber vulcanizates : Part I. Effect of carbon black loading. *Polym. Test.* 9, 3–13.
- Dutta, N. and D. Tripathy (1992). Effects of types of fillers on the molecular relaxation characteristics, dynamic mechanical, and physical properties of rubber vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* 44, 1635–1648.
- Etienne, S., G. Vigier, L. Cuvé, and J. Pascault (1994). Microstructure of segmented amorphous polyurethanes : small-angle X-ray scattering and mechanical spectroscopy studies. *Polymer* 35(13), 2737–2743.
- Farrar, T. and E. Becker (1971). *Pulse and Fourier transform NMR. Introduction to Theory and Method*. Academic Press.
- Farris, R. (1964). Dilatation of granular filled elastomers under high rates of strain. *J. Appl. Polym. Sci.* 8, 25–35.
- Fedorov, V. (1972). *Theory of optimal experiments*. Academic Press.
- Feng, W., A. Isayev, and E. von Meerwall (2004). Molecular mobility in ultrasonically treated butyl gum and devulcanised butyl rubber. *Polymer* 45, 8459–8467.
- Ferry, J. (1970). *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New York.
- Fisher, R. (1925). Theory of statistical estimation. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 22, 700–725.
- Fletcher, W. and A. Gent (1957). Dynamic shear properties of some rubber-like materials. *Br. J. Appl. Phys.* 8, 194–.
- Flory, P. and J. Rehner (1943). Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J. Chem. Phys.* 11, 521–526.

- Foley, J. and J. Dorsey (1984). A review of the exponentially modified gaussian (EMG) function : evaluation and subsequent calculation of universal data. *J. Chromatographic Sci.* 22, 40–46.
- Fukahori, Y. (2007). Generalized concept of the reinforcement of elastomers. Part I : Carbon black reinforcement of rubbers. *Rubber Chem. Technol.* 80, 701–.
- Funfschilling, C. (2007). *Comportement et endommagement de composites viscoélastiques. Application aux matériaux énergétiques*. Ph. D. thesis, Ecole Centrale Paris.
- Gallier, S. and F. Hiernard (2008). Microstructure of composite propellants using simulated packings and X-ray tomography. *J. of Propulsion and Power* 24, 154–157.
- Gehman, S., D. Woodford, and R. Stambaugh (1941). Dynamic properties of rubber - Dependence on pigment loading. *J. Ind. Eng. Chem.* 33, 1032–1038.
- Gronski, W., R. Stadler, and M. Jacobi (1984). Evidence of nonaffine and inhomogeneous deformation of network chains in strained rubber-elastic networks by deuterium magnetic resonance. *Macromol.* 17, 741–748.
- Guyader Coquillat, M. (2007). *Vieillessement des propergols à matrice polybutadiène : modélisation cinétique de l'oxydation*. Ph. D. thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.
- Ha, K. and R. Schapery (1998). A three-dimensional viscoelastic constitutive model for particulate composites with growing damage and its experimental validation. *Int. J. Solids Struct.* 35, 3497–3517.
- Hahn, E. (1950). Spin echoes. *Physical Review* 80(4), 580–594.
- Hailu, K., R. Fehete, D. Demco, and B. Blümich (2002). Segmental anisotropy in strained elastomers detected with a portable NMR scanner. *Solid State Nucl. Mag.* 22, 327–343.
- Halary, J. and F. Lauprêtre (2006). Chapitre 7 La macromolécule dans la masse du polymère amorphe. In *De la macromolécule au matériau polymère*, pp. 191. Belin.
- Haupt, P., A. Lion, and E. Backhaus (2000). On the dynamic behaviour of polymers under finite strains : constitutive modelling and identification of parameters. *Int. J. Solids Struct.* 37, 3633–3646.
- Hedesiu, C., D. Demco, K. Remerie, B. Blümich, and V. Litvinov (2008). Study of uniaxially stretched isotactic poly(propylene) by  $^1\text{H}$  solid-state NMR and IR spectroscopy. *Macromol. Chem. Phys.* 209, 734–745.
- Heinrich, G. and M. Klüppel (2002). Recent advances in the theory of filler networking in elastomers. *Adv. Polym. Sci.* 160, 1–44.
- Hermelin, E. (1995). Agents d'adhésion liant-charge pour butargols. Technique d'évaluation du degré d'adhésion. Technical report, SNPE Matériaux Energétiques, Centre de Recherches du Bouchet.

- Heuillet, P. (1992). *Caractérisation de l'endommagement des propergols solides composites*. Ph. D. thesis, Université de Technologie de Compiègne.
- Hinterhoelzl, R. and R. Schapery (2004). FEM implementation of a three-dimensional viscoelastic constitutive model for particulate composites with damage growth. *Mech. Time-Depend. Mater.* 8, 65–94.
- Inglis, H., P. Geubelle, K. Matous, H. Tan, and Y. Huang (2007). Cohesive modeling of dewetting in particulate composites : micromechanics vs. multiscale finite element analysis. *Mech. Mater.* 39, 580–595.
- Jain, S., V. Sekkar, and V. Krishnamurthy (1993). Mechanical and swelling properties of HTPB-based copolyurethane networks. *J. Appl. Polym. Sci.* 48, 1515–1523.
- Jeansonne, M. and J. Foley (1991). Review of the exponentially modified gaussian (EMG) function since 1983. *J. Chromatographic Sci.* 29, 258–266.
- Jung, G. and S. Youn (1999). A nonlinear viscoelastic constitutive model of solid propellant. *Int. J. Solids Struct.* 36, 3755–3777.
- Kaufman, S., W. Slichter, and D. Davis (1971). Nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions. *J. Polym. Sci. Part A-2* 9, 829–839.
- Kolodziej, M. (2004). Master's thesis, FIUPSO, Paris Sud XI.
- Kraus, G. (1984). Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers. *J. Appl. Polym. Sci. : Applied Polymer Symposium* 39, 75–92.
- Laboratoire BCFB (2010). Communication personnelle, SNPE Matériaux Energétiques, Centre de Recherche du Bouchet.
- Laboratoire BCMA (2010). Communication personnelle, SNPE Matériaux Energétiques, Centre de Recherche du Bouchet.
- Laboratoire BCMF (2010). Communication personnelle, SNPE Matériaux Energétiques, Centre de Recherche du Bouchet.
- Lion, A., R. J., and M. Rendeck (2009). On the calculation of predeformation-dependent dynamic modulus tensors in finite nonlinear viscoelasticity. *Mech. Res. Commun.* 36, 653–658.
- Lion, A. and C. Kardelky (2004). The Payne effect in finite viscoelasticity : constitutive modelling based on fractional derivatives and intrinsic time scales. *Int. J. Plast.* 20, 1313–1345.
- Litvinov, V. (1988). Molecular-dynamic processes on the polydimethylsiloxane-filler interface. *Polym. Sci. USSR* 30(10), 2250–2256.
- Litvinov, V. (2002). *Spectroscopy of rubbers and rubbery materials*. Rapra Technology Ltd.

- Litvinov, V. (2006). EPDM/PP thermoplastic vulcanizates as studied by proton NMR relaxation : phase composition, molecular mobility, network structure in the rubbery phase, and network heterogeneity. *Macromol.* 39, 8727–8741.
- Litvinov, V. and H. Spiess (1992). Molecular mobility in the adsorption layer and chain orientation in strained poly(dimethylsiloxane) networks by  $^2\text{H}$  NMR. *Makromol. Chem.* 193, 1181–1194.
- Litvinov, V. and A. Steeman (1999). EPDM-carbon black interactions and the reinforcement mechanisms, as studied by low-resolution  $^1\text{H}$  NMR. *Macromol.* 32, 8476–8490.
- Litvinov, V. and A. Zhdanov (1988). Role of various factors in the restriction of molecular mobility of polymer chains in filled polymers. *Polym. Sci. USSR* 30(5), 1000–1006.
- Maier, P. and D. Göritz (1996). Molecular interpretation of the Payne effect. *KGK-Kautsch. Gummi Kunstst.* 49(1), 18–21.
- Mark, J., K. Ngai, W. Graessley, L. Mandelkern, E. Samulski, J. Koenig, and G. Wignall (2004). *Physical Properties of Polymers* (Third Edition ed.). Cambridge University Press.
- Mason, P. (1959). The viscoelastic behavior of rubber in extension. *J. Appl. Polym. Sci.* 1(1), 63–69.
- Mason, P. (1960). The strain dependence of rubber viscoelasticity Part II. The Influence of carbon black. *J. Appl. Polym. Sci.* IV(11), 212–218.
- Mathew, S., S. Manu, and T. Varghese (2008). Thermomechanical and morphological characteristics of cross-linked GAP and GAP-HTPB networks with different diisocyanates. *Propellant, explosives, Pyrotechnics* 33(2), 146–152.
- Matous, K., H. Inglis, X. Gu, D. Rypl, T. Jackson, and P. Geubelle (2007). Multiscale modeling of solid propellants : From particle packing to failure. *Compos. Sci. Technol.* 67, 1694–1708.
- McBrierty, V. and J. Kenny (1994). Structural investigations of carbon black -filled elastomers using NMR and ESR. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 47(5), 342–348.
- Medalia, A. (1972). Effective degree of immobilization of rubber occluded within carbon black aggregates. *Rubber Chem. Technol.* 42, 1171–1194.
- Medalia, A. (1978). Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* 51, 437–523.
- Meiboom, S. and D. Gill (1958). Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of scientific instruments* 29(8), 688–691.
- Meinecke, E. and S. Maksin (1981). Influence of large static deformation on the dynamic properties of polymers. Part II Influence of carbon black loading. *Rubber Chem. Technol.* 54, 857–870.

- Min, K. and F. Kelley (1990). Structure-property relationships of highly filled elastomeric composites as model solid propellants. In *Proceedings of the 21<sup>st</sup> International Conference of the Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)*, pp. 28.1–17.
- Morman, K. (1983). Finite element analysis of sinusoidal small-amplitude vibrations in deformed viscoelastic solids. *Int. J. Numer. Methods Eng.* 19, 1079–1103.
- Mowery, D., R. Assink, and M. Celina (2005). Sensitivity of proton NMR relaxation times in a HTPB based polyurethane elastomer to thermo-oxidative aging. *Polymer* 46, 10919–10924.
- Mullins, L. (1959). Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part IV. Stress-strain behavior at large extensions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2(6), 257–263.
- Mullins, L. (1969). Softening of rubber by deformation. *Rubber Chem. Technol.* 42, 339–.
- Mullins, L. and N. Tobin (1965). Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 2993–3009.
- Nadot-Martin, C. (2009). Vers une modélisation micromécanique directe du comportement non linéaire d'élastomères fortement chargés (composites énergétiques et propergols solides). Habilitation à Diriger des Recherches, ENSMA Poitiers.
- Nadot-Martin, C., A. Dragon, H. Trumel, and A. Fanget (2006). Damage modelling framework for viscoelastic particulate composites via a scale transition approach. *J. Theor. Appl. Mech.* 44(3), 553–583.
- Nadot-Martin, C., M. Touboul, A. Dragon, and A. Fanget (2008). *Chapter 12. Direct scale transition approach for highly-filled viscohyperelastic particulate composites : computational study*, pp. 218–237. ISTE/Wiley.
- Nadot-Martin, C., H. Trumel, and A. Dragon (2003). Morphology-based homogenization for viscoelastic particulate composites. Part I : Viscoelasticity sole. *Eur. J. Mech. A-Solid* 22(1), 89–106.
- Ndoni, S., A. Vorup, and O. Kramer (1998). Random polybutadiene rubber networks with unattached chains. *Macromol.* 31, 3353–3360.
- Nemat-Nasser, S. and M. Hori (1993). *Micromechanics : Overall properties of heterogeneous materials*. Elsevier Science Publishers.
- Nevière, R. (2006). An extension of the time-temperature superposition principle to non-linear viscoelastic solids. *Int. J. Solids Struct.* 43, 52952.
- Nishi, T. (1974). Effect of solvent and carbon black species on the rubber-carbon black interactions studied by pulsed NMR. *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.* 12, 685–693.
- Nishi, T. and T. Chikaraishi (1981). Pulsed NMR studies of elastomers under large deformation. *J. Macromol. Sci.-Phys.* B19(3), 445–457.

- O'Brien, J., E. Cashell, G. Wardell, and V. McBrierty (1977). An NMR investigation of the interaction between carbon black and cis-polybutadiene. *Rub. Chem. Technol.* 50, 747–764.
- Ogden, R. (1984). *Non-linear elastic deformations*. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Orza, R., P. Magusin, V. Litvinov, M. van Duin, and M. Michels (2007). Solid-state  $^1\text{H}$  NMR study on chemical cross-links, chain entanglements and network heterogeneity in peroxide-cured EPDM rubbers. *Macromol.* 40, 8999–9008.
- Osman, M. and A. Atallah (2005). Interparticle and particle-matrix interactions in polyethylene reinforcement and viscoelasticity. *Polymer* 46, 9476–9488.
- Ozuppek, S. and E. Becker (1992). Constitutive modeling of high-elongation solid propellants. *J. Eng. Mater. Technol.-Trans. ASME* 114(1), 111–115.
- Ozuppek, S. and E. Becker (1997). Constitutive equations for solid propellants. *J. Eng. Mater. Technol.-Trans. ASME* 119, 125–132.
- Ozüpek, S. (1997). *Constitutive equations for solid propellants*. Ph. D. thesis, Texas University, Austin.
- Payne, A. (1962a). The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I. *J. Appl. Polym. Sci.* VI, 57–63.
- Payne, A. (1962b). The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part II. *J. Appl. Polym. Sci.* VI, 368–372.
- Payne, A. and R. Whittaker (1971). Low strain dynamic properties of filled rubbers. *Rubber Chem. Technol.* 44, 440–478.
- Poirey, G. and G. Rousset (2009). Etudes appliquées à la propulsion d'engins balistiques stratégiques. Synthèse sur les modèles rhéologiques et fréquentiels des propergols. Technical Report 44171/SNPE/DPS/CD-cd-sf-ci, SNPE Matériaux Energétiques, Centre de Recherche du Bouchet.
- Poole, C. and H. Farach (1971). *Relaxation in Magnetic Resonance. Dielectric and Mössbauer Applications*. Academic Press.
- Press, W., S. Teukolsky, W. Vetterling, and B. Flannery (2007). *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing* (Third ed.). Cambridge University Press.
- Ravichandran, G. and C. Liu (1995). Modeling constitutive behavior of particulate composites undergoing damage. *Int. J. Solids Struct.* 32, 979–990.
- Robertson, C. and C. Roland (2008). Glass transition and interfacial segmental dynamics in polymer-particle composites. *Rub. Chem. Technol.* 81(3), 506–522.
- Schapery, R. (1986). A micromechanical model for non-linear viscoelastic behavior of particle reinforced rubber with distributed damage. *Eng. Fract. Mech.* 25, 845–867.

- Shim, S., A. Isayev, and E. von Meerwall (2003). Molecular mobility of ultrasonically devulcanized silica-filled poly(dimethyl siloxane). *J. Polym. Sci. : Part B Polym. Phys.* *41*, 454–465.
- Sidorovich, E., A. Marie, and N. Gashtol'd (1971). High temperature relaxation transitions in elastomers. *Rub. Chem. Technol.* *44*, 166–174.
- SME-CRB (2010). Rapport interne. Technical report, SNPE Matériaux Energétiques, Centre de Recherche du Bouchet.
- Sotta, P. and B. Deloche (1990). Uniaxiality induced in a strained poly(dimethylsiloxane) network. *Macromol.* *23*, 1999–2007.
- Sotta, P., B. Deloche, J. Herz, A. Lapp, D. Durand, and J. Rabadeux (1987). Evidence for short-range orientational couplings between chain segments in strained rubbers : a deuterium magnetic resonance investigation. *Macromol.* *20*, 2769–2774.
- Sotta, P., C. Fülber, D. Demco, B. Blümich, and H. Spiess (1996). Effect of residual dipolar interactions on the NMR relaxation in cross-linked elastomers. *Macromol.* *29*, 6222–6230.
- Spiess, H. (1985). Deuteron NMR - A new tool for studying chain mobility and orientation in polymers. *Adv. Polym. Sci.* *66*, 23–58.
- Stacer, R., C. Hubner, and D. Husband (1990). Binder/filler interaction and the nonlinear behavior of highly-filled elastomers. *Rubber Chem. Technol.* *63*, 488–502.
- Stacer, R. and D. Husband (1990). Small deformation viscoelastic response of gum and highly filled elastomers. *Rheol. Acta* *29*, 152–162.
- Stat-Ease, I. (2010). Design Expert version 8. <http://www.statease.com>.
- Sullivan, J. and V. Demery (1982). The nonlinear viscoelastic behavior of a carbon black-filled elastomer. *J. Polym. Sci. Pol. Phys. Ed.* *20*, 2083–2101.
- Sun, X., A. Isayev, T. Joshi, and E. von Meerwall (2007). Molecular mobility of unfilled and carbon-black-filled isoprene rubber : proton NMR transverse relaxation and diffusion. *Rubber Chem. Technol.* *80*, 854–872.
- Tan, H., Y. Huang, and C. Liu (2008). The viscoelastic composite with interface debonding. *Compos. Sci. Technol.* *68*, 3145–3149.
- Tauzia, J. (2003). A propos des matériaux énergétiques. SME.
- Thorin, A. (2010). Identification d'une loi de comportement viscoélastique du propergol avec préchargement statique. Master's thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Torquato, S. (2002). *Random Heterogeneous Materials. Microstructure and macroscopic properties*. Springer-verlag.
- Touboul, M. (2007). *Approche multi-échelles morphologique et directe pour une classe de composites particuliers fortement chargés hyperélastiques et viscohyperélastiques*. Ph. D. thesis, Université de Poitiers-ENSMA.

- Treiber, M. (2009). Modeling of the mechanical behavior of a viscoelastic composite on a meso scale. Master's thesis, Universität Stuttgart.
- Treloar, L. (1975). *The physics of rubber elasticity*. Clarendon Press, Oxford.
- Trumel, H., A. Dragon, A. Fanget, and P. Lambert (2001a). A constitutive model for the dynamic and high-pressure behaviour of a propellant-like material. Part I : Experimental background and general structure of the model. *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* *25*, 551–579.
- Trumel, H., A. Dragon, A. Fanget, and P. Lambert (2001b). A constitutive model for the dynamic and high-pressure behaviour of a propellant-like material. Part II : Model development and applications. *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech.* *25*, 581–603.
- Ulmer, J. (1996). Strain dependence of dynamic mechanical properties of carbon black-filled rubber compounds. *Rubber Chem. Technol.* *69*, 15–47.
- Ulmer, J., V. Hess, and V. Chirico (1974). The effect of carbon black on rubber hysteresis. *Rubber Chem. Technol.* *47*, 729–757.
- Urayama, K., K. Yokoyama, and S. Kohjiya (2001). Viscoelastic relaxation of guest linear poly(dimethylsiloxane) in end-linked poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromol.* *34*, 4513–4518.
- Valic, S., P. Judeinstein, and B. Deloche (2003). Analysis of deuterium NMR spectra of probe chains diffusing in a stretched polybutadiene network. *Polymer* *44*, 5263–5267.
- Van Krevelen, D. and P. Hoftyzer (1976). *Properties of polymers : their estimation and correlation with chemical structure* (Second ed.). Elsevier Scientific Publishing.
- Voet, A. and J. Morawski (1974). Dynamic mechanical and electrical properties of vulcanizates at elongations up to sample rupture. *Rubber Chem. Technol.* *47*, 765–777.
- von Meerwall, E. and P. Palunas (1987). The effects of polydispersity, entanglements, and crosslinks on pulsed-gradient NMR diffusion experiments in polymer melts. *J. Polym. Sci. : Part B Polym. Phys.* *25*, 1439–1457.
- Wang, M. (1998). Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* *71*, 520–589.
- Warley, R., D. Feke, and I. Manas-Zloczower (2007). Transient effects in dynamic modulus measurement of silicone rubber, Part 2 : Effect of mean strains and strain history. *J. Appl. Polym. Sci.* *104*, 2197–2204.
- Xu, F., N. Aravas, and P. Sofronis (2008). Constitutive modeling of solid propellant materials with evolving microstructural damage. *J. Mech. Phys. Solids* *56*, 2050–2073.
- Zaoui, A. (2001). Chapitre 1. Changement d'échelle : motivation et méthodologie. In M. Bornert, T. Bretheau, and P. Gilormini (Eds.), *Homogénéisation en mécanique des matériaux 1. Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques*. Hermès Science Publications.

- Zhong, X. and W. Knauss (2000). Effects of particle interaction and size variation on damage evolution in filled elastomers. *Mechanics of Composite Materials and Structures* 7, 35–53.
- Zhu, Z., T. Thompson, S. Wang, E. von Meerwall, and A. Halasa (2005). Investigating linear and nonlinear viscoelastic behavior using model silica-particle-filled polybutadiene. *Macromol.* 38, 8816–8824.



## Annexe A

# Modèles obtenus par le plan d'expérience

Les modèles sont écrits sous la forme :

$$\text{Avec / Sans AALC} \quad \text{Réponse}^{\text{Transformation}} = A * \text{Charges} + B * \text{NCO/OH} + C * \text{Plast...}$$

où

- Charges = Taux de charges (%wt),
- NCO/OH = Rapport NCO/OH,
- Plast = Taux de plastifiant (%wt du liant),
- AALC = Agents d'adhésion liant-charges.

Si le facteur AALC n'est pas précisé, il n'a pas d'influence sur le modèle. La transformation de la réponse est déterminée par la courbe de Box-Cox (Box et Cox, 1964).

## 1 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHEMIQUE DE LA MICROSTRUCTURE

Ces modèles sont utilisés dans le chapitre III section 1.

Paramètre	$R_{\text{ajusté}}^2$	Modèle
$T_g$	0.7665	$T_g = -74.41802 - 0.25118 * \text{Plast}$
$F_s$	0.9830	Avec AALC $\ln(F_s) = 7.92196 + 0.031791 * \text{Charges}$ $-12.88703 * \text{NCO/OH} + 0.021219 * \text{Plast} + 5.17699 * \text{NCO/OH}^2$ Sans AALC $\ln(F_s) = 7.53256 + 0.031791 * \text{Charges}$ $-12.33006 * \text{NCO/OH} + 0.021219 * \text{Plast} + 5.17699 * \text{NCO/OH}^2$
Pol. libre	0.9855	Avec AALC $\sqrt{\text{Polymère libre}} = 40.92289 - 0.029612 * \text{Charges}$ $-65.06518 * \text{NCO/OH} - 0.56717 * \text{Plast} + 0.011659 * \text{Charges} * \text{Plast}$ $-0.47525 * \text{NCO/OH} * \text{Plast} + 30.75934 * \text{NCO/OH}^2$ Sans AALC $\sqrt{\text{Polymère libre}} = 39.04165 - 0.029612 * \text{Charges}$ $-62.36304 * \text{NCO/OH} - 0.56717 * \text{Plast} + 0.011659 * \text{Charges} * \text{Plast}$ $-0.47525 * \text{NCO/OH} * \text{Plast} + 30.75934 * \text{NCO/OH}^2$
Pol. lié	0.9766	Avec AALC polymère lié = $-277.89287 - 1.15628 * \text{Charges}$ $+904.77563 * \text{NCO/OH} - 3.97971 * \text{Plast} + 4.02220 * \text{NCO/OH} * \text{Plast}$ $-440.60367 * \text{NCO/OH}^2$ Sans AALC polymère lié = $-282.67346 - 1.15628 * \text{Charges}$ $+904.77563 * \text{NCO/OH} - 3.97971 * \text{Plast} + 4.02220 * \text{NCO/OH} * \text{Plast}$ $-440.60367 * \text{NCO/OH}^2$

Table A.1 : Température de transition vitreuse et phases de la microstructure

Paramètre	$R_{\text{ajusté}}^2$	Modèle
$D_{rp}$	0.9633	Avec AALC $D_{rp} = -19.53220 + 0.31248 * \text{Charges}$ $-3.10431 * \text{NCO/OH} - 1.92163 * \text{Plast}$ $+0.016457 * \text{Charges} * \text{Plast} + 0.51745 * \text{NCO/OH} * \text{Plast}$ Sans AALC $D_{rp} = 26.34887 - 0.24840 * \text{Charges}$ $-3.10431 * \text{NCO/OH} - 1.92163 * \text{Plast}$ $+0.016457 * \text{Charges} * \text{Plast} + 0.51745 * \text{NCO/OH} * \text{Plast}$
$D_{rl}$	0.9680	Avec AALC $D_{rl} = -17.59821 + 0.170 * \text{Charges}$ $+4.550 * \text{NCO/OH} - 0.010989 * \text{Plast}$ Sans AALC $D_{rl} = -8.78467 + 0.046860 * \text{Charges}$ $+6.44245 * \text{NCO/OH} - 0.010989 * \text{Plast}$
$D_{rp} - D_{rl}$	0.9470	Avec AALC $\sqrt{D_{rp} - D_{rl}} = -5.78411 + 0.11053 * \text{Charges}$ $-2.22205 * \text{NCO/OH} - 0.13072 * \text{Plast} + 0.14359 * \text{NCO/OH} * \text{Plast}$ Sans AALC $\sqrt{D_{rp} - D_{rl}} = 3.23435 - 4.75759 * 10^{-3} * \text{Charges}$ $-2.22205 * \text{NCO/OH} - 0.13072 * \text{Plast} + 0.14359 * \text{NCO/OH} * \text{Plast}$

Table A.2 : Densités de réticulation

Paramètre	$R_{\text{ajusté}}^2$	Modèle
$M_{app}$	0.9720	Avec AALC $M_{app} = -1.24142E + 006 + 29454.86357 * \text{Charges}$ $-1.00446E + 005 * \text{NCO/OH} + 523.63610 * \text{Plast}$ $-504.41781 * \text{NCO/OH} * \text{Plast} - 168.49631 * \text{Charges}^2$ $+55777.91984 * \text{NCO/OH}^2$ Sans AALC $M_{app} = -1.22132E + 006 + 29454.86357 * \text{Charges}$ $-1.17710E + 005 * \text{NCO/OH} + 523.63610 * \text{Plast}$ $-504.41781 * \text{NCO/OH} * \text{Plast} - 168.49631 * \text{Charges}^2$ $+55777.91984 * \text{NCO/OH}^2$
$M_{liant}$	0.9680	Avec AALC $1/M_{liant} = -1.95536 * 10^{-3} + 1.88889 * 10^{-5} * \text{Charges}$ $+5.05556 * 10^{-4} * \text{NCO/OH} - 1.22098 * 10^{-6} * \text{Plast}$ Sans AALC $1/M_{liant} = -9.76074 * 10^{-4} + 5.20669 * 10^{-6} * \text{Charges}$ $+7.15828 * 10^{-4} * \text{NCO/OH} - 1.22098 * 10^{-6} * \text{Plast}$

Table A.3 : Masses entre ponts

## 2 ETUDE DE LA RELAXATION EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Ces modèles sont utilisés dans le chapitre IV sections 3 et 4.

### 2.1 Mesures des temps de relaxation

Paramètre	$R^2_{\text{ajusté}}$	Modèle
$f_s$	0.8266	$f_s = 0.22260 + 0.18247 * \text{NCO/OH} - 4.38957 * 10^{-3} * \text{Plast}$
$f_m$	0.7926	$f_m = 0.52612 - 3.19028 * 10^{-3} * \text{Plast}$
$f_l$	0.9695	$f_l = 0.24572 - 0.17624 * \text{NCO/OH} + 7.56554 * 10^{-3} * \text{Plast}$
$T_{2s}$	0.6668	$(T_{2s})^2 = 7.49337 - 0.074548 * \text{Charges} - 0.53871 * \text{NCO/OH}$
$T_{2m}$	0.8450	$\sqrt{T_{2m}} = 4.24382 - 0.016711 * \text{Charges} - 0.61664 * \text{NCO/OH} + 0.018416 * \text{Plast}$
$T_{2l}$	0.8394	Avec AALC $\sqrt{T_{2l}} = 4.90345 - 0.48472 * \text{NCO/OH} + 0.042560 * \text{Plast}$ Sans AALC $\sqrt{T_{2l}} = 5.10048 - 0.48472 * \text{NCO/OH} + 0.042560 * \text{Plast}$

## 2.2 Influence de la déformation

Paramètre	$R_{\text{ajusté}}^2$	Modèle
Pente $pf_s$	0.2960	$\sqrt{100pf_s + 3.87} = 24.44078 - 0.24428 * \text{Charges} - 2.58266 * \text{Plast}$ $+0.029349 * \text{Charges} * \text{Plast}$
Pente $pf_m$	0.6442	$(100pf_m + 26.08)^3 = 1.26818 * 10^5 - 1118.16351 * \text{Charges}$ $-24375.49431 * \text{NCO/OH} + 176.26078 * \text{Plast}$
Pente $pf_l$	0.7685	Avec AALC $\sqrt{100pf_l + 9.33} = -141.62985 + 1.64866 * \text{Charges}$ $+189.52906 * \text{NCO/OH} - 2.16505 * \text{Charges} * \text{NCO/OH}$ Sans AALC $\sqrt{100pf_l + 9.33} = -141.24150 + 1.64866 * \text{Charges}$ $+189.52906 * \text{NCO/OH} - 2.16505 * \text{Charges} * \text{NCO/OH}$
Pente $pT_{2s}$	0.7981	$(100pT_{2s} + 0.29)^{0.43} = -1.70819 * 10^{-3} - 4.38702 * 10^{-3} * \text{Charges}$ $+0.57090 * \text{NCO/OH} - 0.29451 * \text{Plast}$ $+3.83587 * 10^{-3} * \text{Charges} * \text{Plast} - 1.10642 * 10^{-3} * \text{Plast}^2$
Pente $pT_{2m}$	0.4892	Avec AALC $(100pT_{2m} + 1.51)^{0.64} = -11.20238 + 0.15371 * \text{Charges}$ $-1.07574 * \text{NCO/OH}$ Sans AALC $(100pT_{2m} + 1.51)^{0.64} = -15.15780 + 0.15371 * \text{Charges}$ $+3.27009 * \text{NCO/OH}$
Pente $pT_{2l}$	0.7328	Avec AALC $(100pT_{2l} + 6.26)^{1.38} = 24.23857 - 7.60387 * \text{NCO/OH}$ Sans AALC $(100pT_{2l} + 6.26)^{1.38} = -85.19824 + 119.13741 * \text{NCO/OH}$

### 3 ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE

#### 3.1 Influence de la composition

Ces modèles sont utilisés dans le chapitre V section 2.

	$R_{\text{ajusté}}^2$	Modèle
$A^c$	0.9887	Avec AALC $(A^c)^{0.18} = -8.69488 + 0.068976 * \text{Charges}$ $+9.00172 * \text{NCO/OH} + 0.058066 * \text{Plast} - 1.14393 * 10^{-3} * \text{Charges} * \text{Plast}$ $-3.86557 * \text{NCO/OH}^2 + 6.60267 * 10^{-4} * \text{Plast}^2$
		Sans AALC $(A^c)^{0.18} = -8.79903 + 0.068976 * \text{Charges}$ $+9.00172 * \text{NCO/OH} + 0.062092 * \text{Plast} - 1.14393 * 10^{-3} * \text{Charges} * \text{Plast}$ $-3.86557 * \text{NCO/OH}^2 + 6.60267 * 10^{-4} * \text{Plast}^2$
$\varepsilon_t^c$	0.7078	$(\varepsilon_t^c)^{0.59} = 11.41581 - 0.10327 * \text{Charges} - 1.91789 * \text{NCO/OH}$ $+0.011291 * \text{Plast}$
$B^c$	0.7450	Avec AALC $(B^c)^{0.21} = -15.38057 + 0.19273 * \text{Charges} + 1.08171 * \text{NCO/OH}$
		Sans AALC $(B^c)^{0.21} = -15.64657 + 0.19273 * \text{Charges} + 1.08171 * \text{NCO/OH}$
$A^p$	0.9832	Avec AALC $(A^p)^{-0.24} = 5.71565 - 0.042743 * \text{Charges} - 5.22700 * \text{NCO/OH}$ $+0.020952 * \text{Plast} + 0.023474 * \text{Charges} * \text{NCO/OH}$ $-7.00075 * 10^{-3} * \text{NCO/OH} * \text{Plast} + 1.56839 * \text{NCO/OH}^2$ $-2.21114 * 10^{-4} * \text{Plast}^2$
		Sans AALC $(A^p)^{-0.24} = 5.75269 - 0.042743 * \text{Charges} - 5.22700 * \text{NCO/OH}$ $+0.019822 * \text{Plast} + 0.023474 * \text{Charges} * \text{NCO/OH}$ $-7.00075 * 10^{-3} * \text{NCO/OH} * \text{Plast} + 1.56839 * \text{NCO/OH}^2$ $-2.21114 * 10^{-4} * \text{Plast}^2$
$\varepsilon_t^p$	0.5442	$(\varepsilon_t^p)^{0.74} = 2.05079 - 1.88712 * \text{NCO/OH} + 0.021330 * \text{Plast}$
$B^p$	0.7958	Avec AALC $(B^p)^{-0.02} = +1.58937 - 7.25916 * 10^{-3} * \text{Charges}$
		Sans AALC $(B^p)^{-0.02} = +1.59716 - 7.25916 * 10^{-3} * \text{Charges}$

Table A.4 : Amplitude  $\varepsilon_a$  0.01%

	$R^2_{\text{ajusté}}$	Modèle
$A^c$	0.9855	$(A^c)^{0.25} = -12.10605 + 0.081326 * \text{Charges} + 14.07170 * \text{NCO/OH}$ $-0.062934 * \text{Plast} - 5.81645 * \text{NCO/OH}^2 + 9.75740 * 10^{-4} * \text{Plast}^2$
$\varepsilon_t^c$	0.8311	$(\varepsilon_t^c)^{0.81} = 3.47915 - 3.09360 * \text{NCO/OH} + 0.016257 * \text{Plast}$
$B^c$	0.7450	Avec AALC $(B^c + 21.80)^{1.1} = 10220.80047 - 117.22094 * \text{Charges}$ $-16747.69473 * \text{NCO/OH} + 108.08249 * \text{Plast} + 198.17429 * \text{Charges} * \text{NCO/OH}$ $-1.67485 * \text{Charges} * \text{Plast} + 0.84720 * \text{Plast}^2$ Sans AALC $(B^c + 21.80)^{1.1} = 10508.00434 - 117.22094 * \text{Charges}$ $-17237.43235 * \text{NCO/OH} + 114.65451 * \text{Plast} + 198.17429 * \text{Charges} * \text{NCO/OH}$ $-1.67485 * \text{Charges} * \text{Plast} + 0.84720 * \text{Plast}^2$
$A^p$	0.9732	Avec AALC $(A^p)^{0.31} = -11.42160 + 0.092579 * \text{Charges} + 11.53675 * \text{NCO/OH}$ $-0.061278 * \text{Plast} - 5.29386 * \text{NCO/OH}^2 + 9.65995 * 10^{-4} * \text{Plast}^2$ Sans AALC $(A^p)^{0.31} = -11.48458 + 0.092579 * \text{Charges} + 11.53675 * \text{NCO/OH}$ $-0.061278 * \text{Plast} - 5.29386 * \text{NCO/OH}^2 + 9.65995 * 10^{-4} * \text{Plast}^2$
$\varepsilon_t^p$	0.5757	$(\varepsilon_t^p)^{0.83} = 3.29750 - 2.58095 * \text{NCO/OH}$
$B^p$	0.7732	$(B^p)^{0.69} = -93.32226 + 1.07974 * \text{Charges} + 3.68992 * \text{NCO/OH}$

Table A.5 : Amplitude  $\varepsilon_a$  0.1%

$R_{\text{ajusté}}^2$	Modèle
$A^c$ 0.9816	<p>Avec AALC <math>(A^c)^{0.59} = 66.23526 - 0.90569 * \text{Charges} - 153.47382 * \text{NCO/OH} + 1.96850 * \text{Plast} + 2.06103 * \text{Charges} * \text{NCO/OH} - 0.023796 * \text{Charges} * \text{Plast} - 0.36357 * \text{NCO/OH} * \text{Plast} + 6.77896 * 10^{-3} * \text{Plast}^2</math></p> <p>Sans AALC <math>(A^c)^{0.59} = 65.03396 - 0.90569 * \text{Charges} - 153.47382 * \text{NCO/OH} + 2.02992 * \text{Plast} + 2.06103 * \text{Charges} * \text{NCO/OH} - 0.023796 * \text{Charges} * \text{Plast} - 0.36357 * \text{NCO/OH} * \text{Plast} + 6.77896 * 10^{-3} * \text{Plast}^2</math></p>
$\varepsilon_t^c$ 0.2204	$(\varepsilon_t^c)^{0.72} = 20.64214 - 45.11179 * \text{NCO/OH} + 0.14513 * \text{Plast} + 23.66736 * \text{NCO/OH}^2 - 3.31776 * 10^{-3} * \text{Plast}^2$
$B^c$ 0.8661	<p>Avec AALC <math>(B^c + 24.24)^{0.7} = 495.05572 - 5.56600 * \text{Charges} - 962.46651 * \text{NCO/OH} + 11.12746 * \text{Plast} + 11.31562 * \text{Charges} * \text{NCO/OH} - 0.14548 * \text{Charges} * \text{Plast} + 0.033461 * \text{Plast}^2</math></p> <p>Sans AALC <math>(B^c + 24.24)^{0.7} = 512.52915 - 5.56600 * \text{Charges} - 994.91435 * \text{NCO/OH} + 11.54335 * \text{Plast} + 11.31562 * \text{Charges} * \text{NCO/OH} - 0.14548 * \text{Charges} * \text{Plast} + 0.033461 * \text{Plast}^2</math></p>
$A^p$ 0.9957	<p>Avec AALC <math>(A^p)^{0.15} = -3.93702 + 0.041568 * \text{Charges} + 3.84251 * \text{NCO/OH} + 0.021018 * \text{Plast} - 6.12007 * 10^{-4} * \text{Charges} * \text{Plast} + 9.05480 * 10^{-3} * \text{NCO/OH} * \text{Plast} - 1.82180 * \text{NCO/OH}^2 + 3.68027 * 10^{-4} * \text{Plast}^2</math></p> <p>Sans AALC <math>(A^p)^{0.15} = -3.95780 + 0.041568 * \text{Charges} + 3.75782 * \text{NCO/OH} + 0.025436 * \text{Plast} - 6.12007 * 10^{-4} * \text{Charges} * \text{Plast} + 9.05480 * 10^{-3} * \text{NCO/OH} * \text{Plast} - 1.82180 * \text{NCO/OH}^2 + 3.68027 * 10^{-4} * \text{Plast}^2</math></p>
$\varepsilon_t^p$ 0.3318	$(\varepsilon_t^p)^{1.4} = -36.80363 + 0.43814 * \text{Charges} + 67.34809 * \text{NCO/OH} - 1.55010 * \text{Plast} - 0.77590 * \text{Charges} * \text{NCO/OH} + 0.017791 * \text{Charges} * \text{Plast}$
$B^p$ 0.7907	<p>Avec AALC <math>(B^p + 3.94)^{0.71} = 29.83530 - 0.34552 * \text{Charges} - 161.16171 * \text{NCO/OH} + 3.31913 * \text{Plast} + 1.91247 * \text{Charges} * \text{NCO/OH} - 0.037943 * \text{Charges} * \text{Plast}</math></p> <p>Sans AALC <math>(B^p + 3.94)^{0.71} = 36.38975 - 0.34552 * \text{Charges} - 169.79376 * \text{NCO/OH} + 3.31913 * \text{Plast} + 1.91247 * \text{Charges} * \text{NCO/OH} - 0.037943 * \text{Charges} * \text{Plast}</math></p>

Table A.6 : Amplitude  $\varepsilon_a$  0.5%

### 3.2 Influence de la température

Ces modèles sont utilisés dans le chapitre V section 3.

	$R_{\text{ajusté}}^2$	Modèle
$T_{p1}$	0.8834	$(T_{p1} + 82.98)^{1.11} = -20.54932 + 0.40662 * \text{Charges} + 7.89354 * \text{NCO/OH} - 0.36169 * \text{Plast}$
$T_{p2} - T_g$	0.7279	Avec AALC $(T_{p2} - T_g)^{2.34} = 83015.38543 - 46725.30198 * \text{NCO/OH}$ Sans AALC $(T_{p2} - T_g)^{2.34} = 79316.02052 - 46725.30198 * \text{NCO/OH}$
$Airep2$	0.9742	Avec AALC $Airep2^{0.72} = 2570.53835 - 56.37759 * \text{Charges} - 193.37148 * \text{NCO/OH} + 1.31578 * \text{Plast} - 0.67485 * \text{NCO/OH} * \text{Plast} + 0.32296 * \text{Charges}^2 + 89.15005 * \text{NCO/OH}^2 - 0.012195 * \text{Plast}^2$ Sans AALC $Airep2^{0.72} = 2645.42975 - 57.23024 * \text{Charges} - 193.37148 * \text{NCO/OH} + 1.31578 * \text{Plast} - 0.67485 * \text{NCO/OH} * \text{Plast} + 0.32296 * \text{Charges}^2 + 89.15005 * \text{NCO/OH}^2 - 0.012195 * \text{Plast}^2$

Table A.7 : Sans prédéformation

Paramètres	$R_{\text{ajusté}}^2$	Modèle
$EvT_{p1}$	0.6497	Avec AALC $(EvT_{p1} + 2.42)^{0.76} = 92.61252 - 1.06093 * \text{Charges} - 160.49755 * \text{NCO/OH} + 2.78154 * \text{Plast} + 1.85487 * \text{Charges} * \text{NCO/OH} - 0.030736 * \text{Charges} * \text{Plast}$ Sans AALC $(EvT_{p1} + 2.42)^{0.76} = 93.33038 - 1.06093 * \text{Charges} - 160.49755 * \text{NCO/OH} + 2.70105 * \text{Plast} + 1.85487 * \text{Charges} * \text{NCO/OH} - 0.030736 * \text{Charges} * \text{Plast}$
$EvT_{p2}$	0.3035	Avec AALC $(EvT_{p2} + 22.88)^{0.94} = 108.86949 - 1.14408 * \text{Charges}$ Sans AALC $(EvT_{p2} + 22.88)^{0.94} = 113.2726 - 1.14408 * \text{Charges}$
$EvAirep2$	0.8345	Avec AALC $(EvAirep2 + 3.93)^{0.85} = 144.64982 - 1.37157 * \text{Charges} - 16.51249 * \text{NCO/OH} - 11.05743 * \text{Plast} + 0.12410 * \text{Charges} * \text{Plast}$ Sans AALC $(EvAirep2 + 3.93)^{0.85} = 136.37975 - 1.37157 * \text{Charges} - 16.51249 * \text{NCO/OH} - 10.57878 * \text{Plast} + 0.12410 * \text{Charges} * \text{Plast}$

Table A.8 : Influence de la prédéformation



## Annexe B

# Eléments de résonance magnétique nucléaire

Cette annexe a pour objectif d'introduire la mesure par résonance magnétique nucléaire (RMN). Des descriptions plus détaillées de la technique de RMN par impulsion et de la mesure de relaxation sont disponibles dans les ouvrages Farrar et Becker (1971) et Poole et Farach (1971)

### 1 LA PRÉCESSION NUCLÉAIRE

La RMN exploite une propriété particulière des particules quantiques qu'on appelle le spin. Toute particule possède un spin dont l'effet est similaire à celui d'un moment magnétique (c'est-à-dire un petit aimant). Le noyau est considéré comme une particule sphérique chargée tournant autour d'un axe.  $\mathbf{I}$  est le nombre quantique de spin du noyau. Il peut être prévu en fonction du nombre atomique et de la masse de l'isotope. On ne s'intéressera qu'aux protons de spin 1/2. Un échantillon de matière contient donc un ensemble de spins. Le moment magnétique associé à un seul noyau est :

$$\mu_i = \gamma \hbar \mathbf{I}$$

où  $\gamma$  est le quotient gyromagnétique (constant pour un noyau donné) et  $\hbar$  la constante de Planck  $h$  divisée par  $2\pi$ . Lorsque l'échantillon est placé dans un champ magnétique extérieur  $\mathbf{H}_0$ , le spin nucléaire s'aligne dans la direction de  $\mathbf{H}_0$  et tourne sur lui-même à une fréquence naturelle  $\omega_0 = \gamma H_0$  dite fréquence de Larmor. C'est la précession. Si un petit champ magnétique dit "tournant" (ou onde de radiofréquence)  $\mathbf{H}_1$  est appliqué à angle droit du grand champ magnétique statique  $\mathbf{H}_0$ , la magnétisation a tendance à suivre les rapides variations dans la direction de  $\mathbf{H}_1$ . Le mouvement du spin est influencé par ses interactions avec les noyaux voisins et le milieu environnant : le mouvement vibratoire du réseau dans le cas d'un solide, la diffusion et la dynamique moléculaire dans le cas d'un liquide.

De façon à simplifier l'étude du comportement, les propriétés magnétiques macroscopiques du matériau sont considérées. Au lieu de s'intéresser à un seul moment magnétique  $\mu_N$ , la magnétisation  $\mathbf{M}$  est étudiée, c'est-à-dire le moment magnétique par unité de volume :

$$\mathbf{M} = \sum_i \mu_{ni}$$

Qualitativement, lorsque l'échantillon est placé dans un champ magnétique statique,  $\mathbf{M}$  s'aligne le long du champ. Cet alignement a lieu durant un temps égal à plusieurs multiples du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ . Chaque spin a son propre temps caractéristique  $T_1$ .

La fréquence de résonance naturelle  $\omega_0 = \gamma H_0$  est la fréquence à laquelle la magnétisation absorbe l'énergie du champ magnétique tournant. La finesse  $\Delta\omega$  de cette absorption est inversement proportionnelle à un autre paramètre caractéristique, le temps de relaxation spin-spin  $T_2$ . Ce temps  $T_2$  est une mesure du temps nécessaire à établir l'équilibre dans le plan perpendiculaire au champ  $\mathbf{H}_0$ .  $T_1$  et  $T_2$  sont les temps de relaxation longitudinal et transversal. Les équations de Bloch fournissent une description quantitative du comportement macroscopique du système de spins et de sa relaxation.

## 2 EQUATIONS DE BLOCH

### 2.1 Application d'un champ statique

Un échantillon magnétique dans un champ magnétique statique  $\mathbf{H}_0$  a un moment magnétique par unité de volume  $\mathbf{M}_0$  aligné le long de  $\mathbf{H}_0$  et d'amplitude

$$M_0 = \chi_0 H_0.$$

Si la valeur du champ magnétique varie subitement de 0 à  $H_0$  ou inversement, la valeur instantanée du moment magnétique évolue selon l'équation

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

où le champ magnétique est supposé dans la direction  $z$ . Ainsi, si le champ passe subitement de 0 à  $H_0$ ,  $M_z$  augmente de la façon suivante

$$M_z = M_0(1 - e^{-t/T_1}).$$

De façon opposée, si l'aimantation est arrêtée,

$$M_z = M_0 e^{-t/T_1}.$$

Si un champ magnétique oscillant  $\mathbf{H}_1$  est introduit dans le plan  $xy$  à angle droit du champ statique  $\mathbf{H}_0$ , la précession de la magnétisation  $\mathbf{M}$  aura lieu le long du champ total  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$ , voir figure B.1.

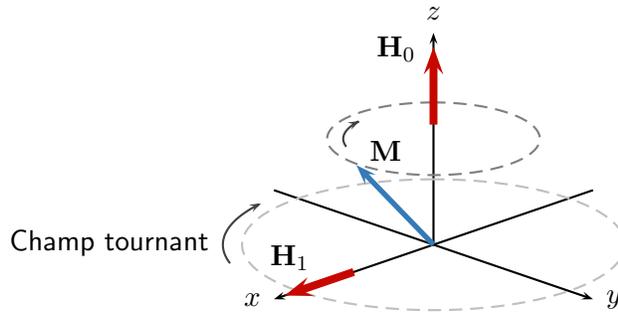


Figure B.1 : Représentation du mouvement de la magnétisation  $\mathbf{M}$  dans le champ magnétique  $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$

## 2.2 Application d'une onde

En l'absence d'effet de saturation, le magnétisation obéira à la relation

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}$$

Si les mécanismes de relaxation sont ajoutés à cette relation, les trois composantes du champ constituent les équations de Bloch.

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{aligned}$$

Ces équations peuvent être facilement résolues pour le cas simple d'une onde magnétique  $\mathbf{H}_1$  dans un plan  $x'y'$  tournant et dont l'amplitude est très inférieure au champ magnétique statique  $\mathbf{H}_0$ .

# Index

- Agents d'adhésion liant-charges, 10, 21, 34–35, 73, 74, 107, 108, 120
- Analyse mécanique dynamique (DMA)
  - en température (DMTA), 94, 114
  - prédéformation, 92, 96–98, 120, 131
  - principe, 88
- Calorimétrie différentielle à balayage, 28
- Charges
  - amplification des déformations, 10, 89, 90, 94, 106, 107, 120
  - encombrement, 49, 73, 74, 103
  - influence sur la mobilité, 60, 80
  - nature, 7
  - réarrangement, 10, 48, 81, 90, 91, 106, 112, 132, 134
  - taux, 7, 21
  - volume effectif, 74, 107, 108, 120
- Chromatographie d'exclusion stérique, 30, 32
- Contraction de la microstructure, 131–135
- Effet Mullins, 15
- Effet Payne, 91
  - couplage avec la prédéformation, 111
- Endommagement, 16, 102, 133
- Equivalence temps-température, 15, 94
- Facteur de perte, 88–89, 94
  - deuxième pic, 95, 115, 118
- Fonction gaussienne modifiée exponentiellement (EMG), 115
- Fraction soluble, 12, 28, 30–34, 61, 77, 96
- Gonflement
  - à l'équilibre, 28, 34
  - du réseau, 105, 110, 126–128, 134
- Indice de polymolécularité, 30
- Localisation, 37
- Loi de comportement, 17, 39
  - identification, 42–45
- Masse entre ponts, 29, 34
- Matériaux énergétiques, 6–7
- Micromécanismes de déformation, 85
  - élongation maximale des chaînes, 81, 93, 109–111, 120, 133
  - amplification des déformations, 10, 89, 90, 94, 106, 107, 120
  - glissement des chaînes sur les charges, 83, 90, 92, 108
  - réarrangement des charges, 10, 48, 81, 90, 91, 106, 112, 132, 134
  - rupture des liaisons liant-charges, 81
- Mobilité
  - des segments, 11, 57–60, 76, 95
  - moléculaire, 11, 95, 120, 121
- Modèle du tube, 95, 120
- Module
  - complexe, 88
  - de conservation, 88, 99, 104, 117
  - de perte, 88, 99, 105, 117
- Plan d'expérience
  - facteurs, 21
  - modèles, 23–25, 31, 71, 79, 102, 116, 165–173
  - principe, 20–25
  - réponses, 22
- Plastifiant, 9, 21, 29, 31, 75, 84, 105, 119
- Polymère
  - entravé, 49, 112
  - lié, 11
  - libre, 12, 29, 31, 35, 95, 119
  - occlus, 10
- Précession libre, 54

## Prédéformation

- biaxiale, 136–148
- couplage avec l'effet Payne, 111
- modélisation, 99
- triaxiale, 129, 131–135
- uniaxiale, 88, 92, 96–98, 114, 120

## Propergol

- comportement mécanique, 14
- composition, 7, 22
- fabrication, 9, 10, 21
- microstructure, 10, 27, 38

## Résonance magnétique nucléaire (RMN)

- du deuterium, 62
- influence de la déformation, 62, 64, 68, 79–85
- mesure de temps de relaxation, 53–56, 65–68
- principe, 175–177

## Réticulation, 8, 11, 33, 34, 60, 71, 105

- densité, 29, 34, 35, 95, 104, 120

## Rapport NCO/OH, 21, 82, 104, 109

- définition, 8

## Relaxation mécanique, 42, 44, 68, 97

## Reptation, 95, 120

## Séquence CPMG, 55, 65

Température de transition vitreuse  $T_g$ , 28, 30–31, 90, 117, 128Temps de relaxation  $T_2$ , 55, 67, 78

## Viscoélasticité, 14, 39