

Elasticité Retardée des Vulcanisats de Caoutchouc 'Pure-Gomme'

R. CHASSET et P. THIRION

Institut Français du Caoutchouc, Paris, France

On a étudié en extension la relaxation viscoélastique de vulcanisats de type pure-gomme, à base de cinq variétés de caoutchouc naturel préparées selon divers procédés. A module égal, il n'existe pas de différence significative entre leurs élasticités différées et, par suite, entre leurs propriétés dynamiques à basse fréquence. De plus, en comparant les résultats obtenus, d'une part avec deux systèmes de vulcanisation et, d'autre part ceux fournis par le caoutchouc naturel, un copolymère butadiène-styrolène et le cis-1,4-polybutadiène, on est amené à penser que la cinétique de relaxation des vulcanisats dépend davantage, dans la zone terminale du spectre, de la structure du réseau macromoléculaire que de la température de transition vitreuse des polymères.

La 'retention' de plasticité (PRI) a été proposée à juste titre comme critère de spécification pour la sensibilité à l'oxydation des caoutchoucs naturels bruts (BATEMAN AND SEKHAR, 1966; FARLIE AND GREENSMITH, 1966). Par contre, cet indice n'est pas nécessairement en rapport direct avec les propriétés dynamiques des vulcanisats, en particulier avec la résilience de rebondissement et l'échauffement interne (RESING, 1967).

Afin d'apprécier à cet égard l'intérêt du PRI pour les manufacturiers, il convient de connaître, outre les corrélations possibles avec les propriétés technologiques usuelles, les facteurs physicochimiques qui pourraient éventuellement entrer en jeu. C'est cet aspect du problème, d'ordre relativement fondamental, qu'on envisage ici à l'aide d'une méthode d'analyse de la relaxation de tension des vulcanisats pure-gomme élaborée à l'occasion d'une étude générale de la viscoélasticité des élastomères (THIRION ET CHASSET, 1967a et b).

I—TYPES DE CAOUTCHOUCS BRUTS EXAMINÉS ET MÉTHODES D'ESSAIS

Afin de mettre en évidence des différences suffisamment nettes entre diverses variétés commerciales de caoutchouc naturel, on a examiné les cinq types de gomme suivants, dont les teneurs en éléments azotés ne sont pas identi-

ques, en raison du lavage plus ou moins poussé subi au cours de leur préparation en plantation (Tableau 1).

TABLEAU 1. CARACTÉRISTIQUES DES CAOUTCHOUCS NATURELS BRUTS

Variétés de caoutchouc naturel	Azote %	Cuivre p.p.m.	Manganèse p.p.m.	Impuretés % au tamis 325	PRI
RSS 1	0.40	2	2	0.015	82
Crêpe pâle	0.32	2	1.5	0.011	83
Air dried sheet	0.23	1.6	1.3	0.008	75
Tenso sheet	0.52	3	3	0.017	78
GSK*	-	-	-	0.008	-

*Le caoutchouc GSK (Guaranteed Super Kleen) n'est actuellement plus commercialisé; il était préparé en Malaisie à partir de latex dilué et filtré.

Les gommes ont été mélangées, dans des conditions de malaxage contrôlées, avec 3.5% de peroxyde de dicumyle. Cet agent de réticulation est rarement utilisé dans l'industrie, mais il a l'avantage, par rapport aux systèmes soufre

-accélérateur*, de fournir des réseaux moléculaires de structure simple, formés par des liaisons pontales du type carbone-carbone, sans modifications chimiques de chaînes, ni risques de réversion.

Les masses moléculaires moyennes en poids déduites de mesures viscosimétriques sont comprises entre 500 000 à 700 000 pour tous ces caoutchoucs, en opérant dans des conditions limitant au minimum la dégradation du polymère au cours du malaxage.

Dans certains cas, on a au contraire prolongé davantage la mastication de façon à faire tomber la masse moléculaire à environ 200 000 et déterminer ainsi l'effet de ce facteur par rapport à celui d'une autre variable importante: le degré de réticulation des vulcanisats. On sait que ce dernier dépend beaucoup, toutes choses égales, de la composition des caoutchoucs bruts, puisque leur vitesse de vulcanisation intrinsèque sert encore de base de classification technique des caoutchoucs bruts. Toutefois, on a cherché à couvrir, au moins dans un cas, la plus large gamme possible de modules en vulcanisant de 20 à 150 minutes à la température de 135°C.

Au total, on a obtenu ainsi 28 vulcanisats différents de caoutchouc naturel, référencés comme indiqué dans le *Tableau 2*, sous forme de plaques dans lesquelles on a découpé à l'emporte pièce des éprouvettes de forme parallépipédique (70 mm × 4 mm × 2 mm), en ayant soin de ne leur faire subir aucune déformation avant les essais. De plus, la relaxation de quelques vulcanisats au peroxyde de dicumyle d'un copolymère butadiène-styrène, ainsi que celle d'un *cis*-1,4-polybutadiène (*Tableau 3*) a aussi été étudiée dans des conditions comparables.

L'élasticité retardée des polymères peut être mesurée à l'aide de diverses méthodes de caractère dynamique ou statique. L'essai de relaxation adopté ici consiste à étirer rapidement, dans une étuve obscure, à température constante de 30°C ± 0.1°C près, une éprouvette dont on maintient ensuite l'allongement cons-

tant, tandis qu'un dispositif dynamométrique enregistre la diminution de la tension au cours du temps. La précision de l'appareil est de 0.1 g et, par suite, en général meilleure que 0.1 % pour la mesure de la force; les allongements ont été déterminés au cathétomètre à 0.1 % près en valeur absolue, au début et en fin d'essai, sans déceler de glissement dans les mâchoires (THIRION ET CHASSET, 1967b). La reproductibilité d'essais relatifs à des éprouvettes découpées dans une même plaque est cependant limitée par l'erreur commise sur la section de l'ordre de 1 à 2 % en moyenne.

II—DÉTERMINATION DU DOMAINE DE RELAXATION VISCOÉLASTIQUE PURE

Une analyse fondamentale de l'élasticité retardée des vulcanisats n'a de sens qu'à condition de se trouver uniquement en présence d'un phénomène physique, correspondant à un simple réarrangement réversible des réseaux macromoléculaires, sans dégradation appréciable de ce dernier en cours d'essai. Or, on sait qu'à des températures de l'ordre de 100°C, le vieillissement est principalement responsable de la relaxation rapide des vulcanisats, celle-ci permettant d'ailleurs d'estimer le nombre de scissions moléculaires subies dans ces conditions par les réseaux. Bien que la vitesse de dégradation diminue lorsque la température d'essai baisse, il arrive un moment où ce processus, dont l'amplitude croît au cours du temps, contrairement à celle de la relaxation viscoélastique, finit par devenir prédominant, même à la température ambiante (TOBOLSKY, 1960; THIRION ET CHASSET, 1964). Ce point capital, souvent négligé lors d'études similaires antérieures, se trouve typiquement illustré par les courbes de relaxation à 50 % d'allongement de la *Figure 1*, où on a porté les variations de la réaction différée d'un vulcanisat de caoutchouc naturel - peroxyde de dicumyle en fonction du logarithme du temps, à diverses températures d'essai.

Initialement toujours concaves vers le bas aux températures élevées, ces courbes changent de forme à mesure que la température s'abaisse. Une zone d'inflexion se dessine en effet nettement à 65°C, alors qu'aux températures plus basses, les courbes tournent constamment leur

*Néanmoins, on trouvera plus loin des résultats concernant un mélange 'sans soufre' caoutchouc naturel GSK vulcanisé par du disulfure de tétraméthylthiurame (formule de mélange: *Tableau 3*).

TABLEAU 2. CARACTÉRISTIQUES DES VULCANISATS DE CAOUTCHOUC NATUREL À 3.5% DE PEROXYDE DE DICUMYLE

Variété de gomme	Référence des vulcanisats*	Masse moléculaire en poids après mélangeage $\bar{M}_w \times 10^{-3}$	Nombre molaire de mailles par cm ³ $\nu \times 10^{14} \dagger$	Réaction élastique à l'équilibre à 50% d'allongement F_e , kgf/cm ²
G S K	98-20	entre 500 et 700	0.458	1.78
	98-30		0.620	2.36
	98-40		0.805	2.94
	98-75		1.205	4.12
	98-150		1.700	5.20
	109 A1 20	550	0.470	1.85
	109 A1 40	550	0.752	1.72
	109 A2 40	770	0.810	2.86
	109 A2 75	770	1.280	4.21
	109 A2 150	770	1.860	5.66
	109 B1 20	260	0.289	1.08
	109 B1 40	260	0.585	2.15
	109 B2 40	230	0.583	2.08
	109 B2 75	230	0.890	3.11
	109 B2 150	230	1.525	5.00
A D S	110 A 20	500	0.418	1.60
	110 A 40	500	0.760	2.52
	110 B 20	260	0.290	1.09
	110 B 40	260	0.620	2.20
Crêpe pâle	111 A 20	500	0.280	1.16
	111 A 40	500	0.600	2.22
	111 B 40	260	0.490	1.84
Tenso-sheet	102 A-30	700	1.170	3.58
	102 B-30	560	1.180	3.61
	102 E-30	330	0.999	2.23
	102 F-30	210	0.610	2.00
RSS 1	113-30	entre 500 et 700	0.655	2.36
	113-60		1.135	3.69

* Le deuxième nombre en référence indique la durée en minutes de vulcanisation à 135°C.

† Le nombre molaire ν de mailles par cm³ a été calculé à partir du gonflement maximum dans le benzène par la relation de Flory-Huggins (FLORY, 1950)

$$\nu = \frac{-\log_e(1 - v_r) - v_r - \mu' v_r^2}{V_o (v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} v_r)}$$

où V_o est le volume molaire du benzène, v_r la fraction volumétrique de polymère et μ' le coefficient d'interaction solvant-polymère. Nous avons pris $\mu' = 0.444$ pour le système caoutchouc naturel-benzène.

concavité vers le haut, le point d'inflexion se trouvant alors rejeté vers des temps supérieurs aux durées d'observation, limitées ici à une centaine d'heures environ.

Ces différences radicales entre les cinétiques de relaxation trouvées de part et d'autre de

l'inflexion indiquent que, sauf aux températures élevées, on assiste d'abord à une relaxation viscoélastique pure, caractérisée par l'existence de modules d'élasticité bien définis et correspondant à des états d'équilibres virtuels. Ces derniers pourraient théorique-

TABLEAU 3. CARACTÉRISTIQUES DES VULCANISATS DE CAOUTCHOUC NATUREL—DTMT, SBR ET CIS-POLYBUTADIÈNE—PEROXYDE DE DICUMYLE

Composition des mélanges	Référence des vulcanisats*	Masse moléculaire en poids après mélangeage $\bar{M}_w \times 10^{-3}$	Nombre molaire de mailles par cm^3 $\nu \times 10^4 \dagger$	Réaction élastique à l'équilibre à 50% d'allongement F_e , kgf/cm^2
Caoutchouc naturel DTMT	91-10	entre 500	—	3.22
Gomme GSK 100	91-15	et 700	—	3.48
Acid stéarique 1	91-30		—	3.72
Oxyde de zinc 2	91-45		—	3.83
DTMT 3.5	91-90		—	3.91
Phénylnaphtyl-amine 1				
Température de vulcanisation 147°C.				
SBR (23.5% de styrène)	93-10	entre 300	0.745	2.76
Polysar	93-12	et 500	0.940	3.17
Krylène 1500 100	93-15		1.320	4.43
Peroxyde de dicumyle 3	93-20		1.765	5.82
	93-25		2.030	6.25
Température de vulcanisation 147°C.				
Cis-polybutadiène	116-30	460	—	1.5
Br 11 100	116-40	460	—	1.65
Peroxyde de dicumyle 0.4	116-75	460	—	3.73
	116-150	460	—	5.76
Température de vulcanisation 135°C.				

* Le deuxième nombre donné en référence indique la durée de vulcanisation en minutes.

† Le nombre molaire ν de mailles par cm^3 a été calculé à partir du gonflement maximum dans le benzène par la relation de Flory—Huggins (FLORY, 1950).

$$\nu = \frac{-\log_e (1 - v_r) - v_r - \mu' v_r^2}{V_o (v_r^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} v_r)}$$

où V_o est le volume molaire du benzène, v_r la fraction volumétrique de polymère et μ' le coefficient d'interaction solvant-polymère. Nous avons pris $\mu' = 0.392$ pour le système SBR—benzène.

ment être atteints au bout de temps généralement très longs si le vieillissement ne finissait cependant pas par intervenir, puis à prédominer, la tension tendant alors à s'annuler progressivement.

La partie des courbes de relaxation située au voisinage du point d'inflexion semble se confondre d'ailleurs d'autant plus longtemps avec

une droite que la précision des mesures est faible, ce qui a souvent fait croire à l'existence d'une loi de relaxation viscoélastique linéaire en fonction du logarithme du temps (MARTIN *et al.*, 1956; LANDEL AND STEDRY, 1960; GENT, 1962; COTTEN AND BOONSTRA, 1965; ROTH *et al.*, 1965). En réalité, un tel comportement rhéologique traduit des contributions

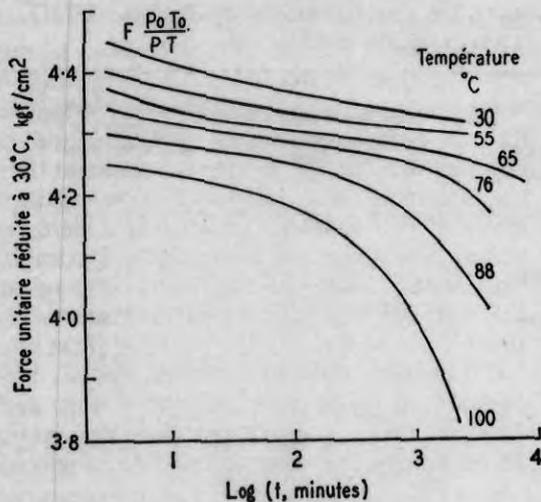


Figure 1. Evolution des courbes de relaxation montrant les domaines respectifs de prédominance de la viscoélasticité et du vieillissement selon la température. Vulcanisat de caoutchouc naturel-peroxyde de dicumyle étiré à 50%.

équivalentes de la viscoélasticité et du vieillissement à la relaxation, laquelle cesse alors d'être un phénomène réversible. Pour chaque type de vulcanisat étudié, on s'est donc astreint à déterminer, par extrapolation de résultats obtenus à hautes températures, la limite de temps à partir de laquelle la contribution du vieillissement n'est plus négligeable par rapport à la relaxation viscoélastique. Du point de vue de l'élasticité retardée, les mesures ne présentent donc plus d'intérêt, au delà de cette limite qu'on atteint généralement au bout de 15 à 30 heures à 30°C. Dans la région utile des courbes de relaxation, on constate alors dans tous les cas que la réaction des vulcanisats décroît constamment moins vite que le logarithme du temps, en tendant vers une limite non nulle.

III—ANALYSE RHÉOLOGIQUE DES COURBES DE RELAXATION

1. Séparation des Variables Force—Allongement

L'élasticité des vulcanisats n'étant pas linéaire, une application immédiate des méthodes rhéologiques classiques à l'analyse de leurs

propriétés mécaniques n'est plus valable dès qu'on sort du domaine des petites déformations. Cependant, diverses études ont déjà montré qu'il est possible de décomposer la tension en un produit de deux termes, dont l'un dépend seulement de la déformation et l'autre du temps (THIRION ET CHASSET, 1967 a et b; LANDEL AND STEDRY, 1960; GENT, 1962; MOONEY *et al.*, 1944; STERN AND TOBOLSKY, 1946). Ce principe de factorisation, qui s'applique également en traction à vitesse constante (HARWOOD AND SCHALLAMACH, 1967), permet de simplifier considérablement les essais, puisque les termes élastique et transitoire précédents peuvent être analysés indépendamment l'un de l'autre. Ainsi, des données obtenues loin du domaine linéaire deviennent-elles strictement équivalentes à celles fournies par des essais de fluage (PLAZEK, 1966) ou par des essais dynamiques en sollicitations périodiques (STRATTON ET FERRY, 1964).

Toutefois, il existe une limite à la validité de ce principe vers les grands allongements, ce qui a d'ailleurs été attribué au début de la cristallisation provoquée par l'orientation du polymère au cours d'essais de traction (HARWOOD AND SCHALLAMACH, 1967). Un examen approfondi de l'évolution des cinétiques de relaxation, en fonction de l'allongement, indique cependant qu'intervient avant la cristallisation une autre cause de déviation du principe de factorisation. Ce fait expérimental ressort par exemple de la Figure 2, représentant les variations du logarithme d'une quantité proportionnelle à la tension, en fonction du logarithme du temps de relaxation. Comme on a fait arbitrairement coïncider les ordonnées à 3 minutes, toutes les courbes de relaxation se superposent dans ce diagramme lorsque s'applique le principe de factorisation, c'est-à-dire, dans le cas du vulcanisat caoutchouc naturel-peroxyde de dicumyle considéré, jusqu'à 100% d'allongement. Dès qu'on dépasse cette valeur, les courbes se séparent; jusqu'à environ 250% d'allongement, leurs positions relatives laissent à penser que l'orientation imposée ne modifie pas la nature des processus conditionnant l'élasticité retardée des vulcanisats, mais accélère dans l'ensemble les constantes de temps qui les caractérisent. Au delà, il apparaît d'abord

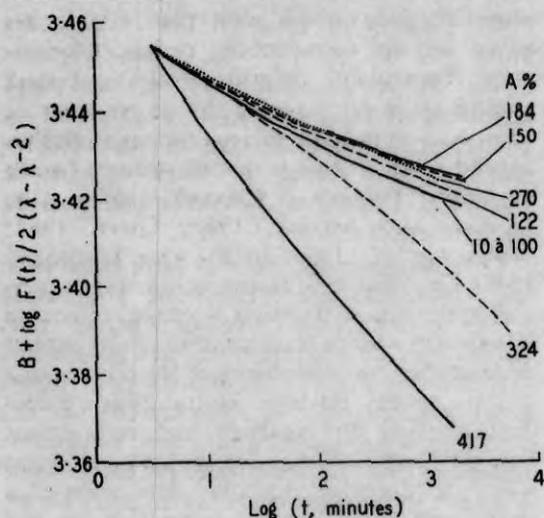


Figure 2. Influence de l'allongement sur la relaxation d'un vulcanisat caoutchouc naturel-peroxyde de dicumyle (98-30). Température 30°C— $F(t)$ en gf/cm^2 .

en fin d'essai une zone d'inflexion, puis le changement de courbure s'accroît, de sorte que le phénomène observé n'est plus compatible avec l'existence d'une limite non nulle de tension, au moins dans l'intervalle de temps étudié. Le vieillissement n'est évidemment pas en cause ici, mais la cristallisation, comme le confirment, par exemple, l'analyse thermodynamique de la force de traction (SMITH *et al.*, 1964), ou la diffraction aux rayons X des vulcanisats étirés.

2. Détermination du Module d'Equilibre par une Courbe Maître de Relaxation Indépendante du Degré de Vulcanisation

Même lorsque les variables temps-allongement sont séparables dans la fonction relaxation, la composante transitoire de la force de traction ne peut être connue en valeur absolue qu'à condition d'avoir déterminé la composante élastique, c'est-à-dire la valeur limite de la réaction à l'équilibre.

Or, l'étude systématique de divers élastomères montre qu'une réticulation progressive provoque une diminution considérable de l'amplitude de la relaxation observée dans un

certain intervalle de temps, comme on le voit sur la Figure 3, dans le cas d'un mélange caoutchouc naturel-peroxyde de dicumyle. Sauf à la rigueur pour le vulcanisat le plus réticulé, la force à l'équilibre ne peut évidemment être déduite des seules données expérimentales correspondant au vulcanisat considéré, à moins d'avoir recours à un procédé d'extrapolation, nécessairement assez arbitraire, utilisé auparavant faute de mieux (THIRION ET CHASSET, 1967a et b; TOBOLSKY AND SPERLING, 1968).

Cependant, ainsi que Plazek l'avait déjà constaté en fluage pour le spectre de retard (PLAZEK, 1966), la région terminale du spectre de relaxation ne dépend pas du degré de

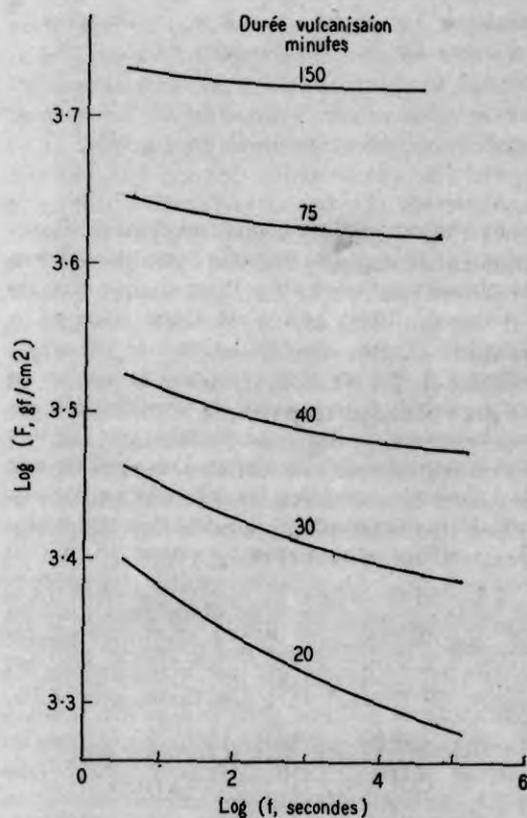


Figure 3. Influence de la durée de vulcanisation sur la relaxation d'un mélange caoutchouc naturel GSK-peroxyde de dicumyle (série 98). Température 30°C—Allongement 50%.

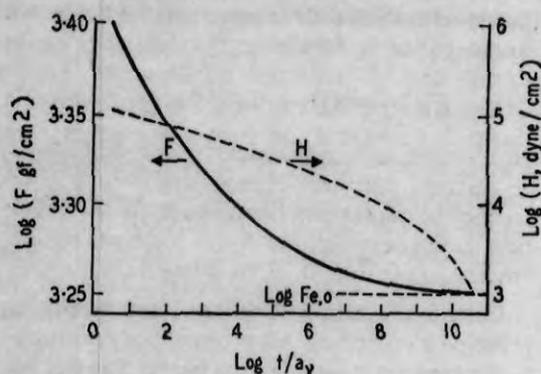


Figure 4. Courbe maîtresse F de relaxation (allongement 50%) et fonction de distribution H des temps de relaxation obtenues à partir de 10 vulcanisats de caoutchouc naturel-peroxyde de dicumyle (séries 98 et 109 A). Vulcanisat de référence 98-30—Température 30°C.

réification, du moins pour un polymère et un système de vulcanisation donnés. Par exemple, les diverses courbes de relaxation isotherme $\log f$ ($\log t$) obtenues avec dix vulcanisats de caoutchouc naturel GSK coïncident au 1/5000e près avec une courbe maîtresse unique, lorsqu'on leur fait subir des translations convenables suivant chacun des axes de coordonnées (Figure 4). En d'autres termes, à condition de ne pas approcher trop près de la zone de transition vitreuse, le degré de réification peut être considéré comme une variable réduite conditionnant la viscoélasticité des vulcanisats, de même que la température ou le taux de gonflement par un solvant (FERRY, 1961).

La notion même de degré de réification soulève toutefois un problème délicat, si on cherche à la définir par une grandeur moléculaire, telle que le nombre de mailles ν du réseau par unité de volume calculé à partir, soit du module, soit du gonflement maximum dans un solvant (FLORY, 1950; MULLINS, 1956). Une grave ambiguïté existe en effet quant à sa signification puisque, du moins sous sa forme classique, la théorie statistique de l'élasticité ne rend pas quantitativement compte des relations tension—allongement expérimentales (RIVLIN AND SAUNDERS, 1951; KRIGBAUM AND ROE,

1965; THIRION ET CHASSET, 1967c; VAN DER HOFF AND BUCKLER, 1967). Comme l'emploi de cet indice de réification est néanmoins largement répandu, on s'y réfère également ici, en le complétant toutefois par un critère macroscopique plus direct: la force unitaire de traction à l'équilibre F_e correspondant à un allongement uniforme de 50%.

Considérons alors, pour la série homogène des vulcanisats précédents, une courbe de référence arbitraire correspondant au plus faible degré de réification ν_0 . Les glissements verticaux $\log F_e, 0/F_e$ nécessaires pour superposer avec la courbe de référence chacune des courbes correspondant aux autres vulcanisats traduisent les variations de la composante élastique, et les glissements horizontaux $\log a_v$, les variations de position de la fonction transitoire le long de l'échelle de temps (Figure 5). Tout se passe donc comme si l'ensemble des processus moléculaires retardant l'établissement de l'équilibre des vulcanisats se trouve uniformément multiplié par ces derniers coefficients, qui dépendent principalement de l'indice de réification. Bien que la signification théorique de ce résultat n'apparaisse pas encore clairement, il présente néanmoins une grande importance pour l'analyse des réactions vis-

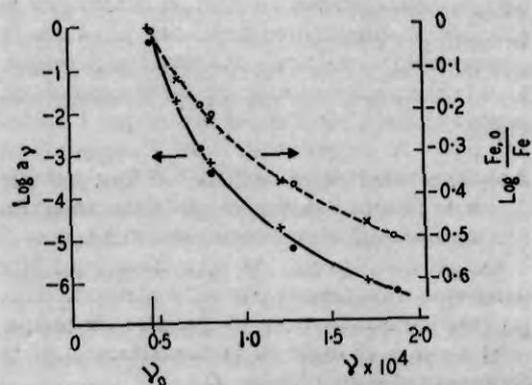


Figure 5. Translations $\log a_v$ et $\log F_{e, 0}/F_e$ suivant les axes de temps et de force en fonction de l'indice de réification ν . Vulcanisats caoutchouc naturel-peroxyde de dicumyle—série 98 (+, x), série 109 A (●, ○)—Température 30°C—vulcanisat de référence 98-30.

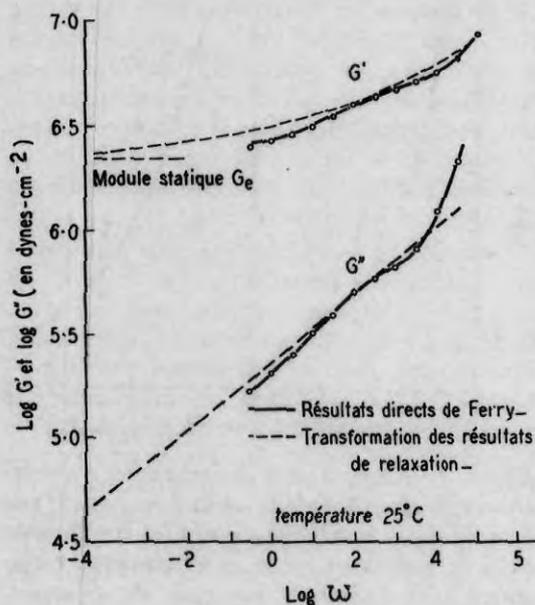


Figure 6. Variation des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la pulsation ω —Vulcanisat caoutchouc naturel—peroxyde de dicumyle (102 F 30).

coélastiques des vulcanisats. L'extrapolation, à l'aide de la courbe maîtresse de chaque courbe de relaxation permet en effet de déterminer la réaction élastique correspondante, ainsi que la composante transitoire à un instant quelconque, avec la même précision que pour le caoutchouc le plus rétifé, c'est-à-dire à mieux que 1 millième près. A ce point de vue, l'amélioration réalisée est de l'ordre de 10 à 100 fois, selon le degré de rétifé, par rapport aux procédés thermomécaniques de conditionnement.

De plus, le spectre de relaxation peut être déterminé directement par cette méthode dans un intervalle d'environ 10 décades de temps, sans avoir à changer ni la température, ni la technique d'essai (Figure 4).

3. Calcul des Propriétés Dynamiques à Partir des Résultats de Relaxation

On a établi (THIRION ET CHASSET, 1967a et b) que, dans l'intervalle de temps réellement exploré pour chaque vulcanisat, la cinéti-

que de relaxation diffère peu d'une loi puissance du temps de la forme:

$$F(t) = F_1 [1 + C t^{-m}] \quad \dots(1)$$

où F_1 représente une valeur limite de la force de traction pour un allongement donné, C un coefficient exprimant l'amplitude de la relaxation, et m une constante dont les valeurs varient environ de 0.10 à 0.25 en général.

Cette explicitation de la cinétique permet en principe d'en déduire les propriétés dynamiques à une fréquence quelconque par la transformation de Carson-Laplace. En réalité, un tel calcul n'est bien entendu valable que dans la mesure où les temps de réponse considérés dans chaque cas sont suffisamment voisins. L'erreur commise par rapport à la cinétique réelle, en particulier en faisant abstraction de la transition vitreuse, ne fausse pas alors des résultats obtenus en intégrant depuis l'instant zéro jusqu'à un temps infini.

Si G_e désigne le module de cisaillement à l'équilibre aux petites déformations, $G'(\omega)$ le module de conservation et $G''(\omega)$ le module de pertes pour la pulsation ω , Γ la fonction gam-

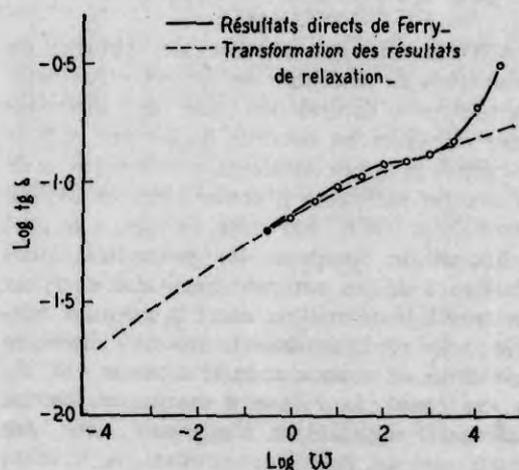


Figure 7. Variations des pertes mécaniques en fonction de la pulsation ω —Vulcanisat caoutchouc naturel—peroxyde de dicumyle (102 F 30). Température 25°C.

ma, la transformation de la relation (1) donne:

$$G' = G_e [1 + C\omega^m \Gamma(1 - m) \cos m \pi / 2] \dots (2)$$

$$G'' = G_e C \omega^m \Gamma(1 - m) \sin m \pi / 2 \dots (3)$$

Les valeurs de G' , G'' et $\text{tg } \delta = G''/G'$ ainsi calculées ont été comparées avec celles trouvées pour les mêmes échantillons au Laboratoire du Professeur Ferry, en mesurant effectivement leurs propriétés dynamiques dans de très larges domaines de température et de fréquence. Comme on le voit sur les Figures 6 et 7, relatives à un vulcanisat de caoutchouc naturel présentant un degré de réticulation moyen, les deux méthodes sont quantitativement en accord à condition que la fréquence ne dépasse pas une centaine d'Hertz. Les divergences croissantes constatées aux fréquences plus élevées traduisent, sur le plan physique, l'intervention de processus de relaxation rapides, distincts de ceux qui conditionnent la zone terminale du spectre des vulcanisats. En effet, les premiers sont bien davantage en rapport avec la flexibilité des chaînes moléculaires des polymères qu'avec le degré de réticulation des vulcanisats, alors que c'est l'inverse pour les seconds.

IV—COMPARAISON DE DIVERSES VARIÉTÉS DE CAOUTCHOUC NATUREL ET D'UN SBR RÉTIFIÉS PAR LE PEROXYDE DE DICUMYLE

On a constaté que chacune des courbes de relaxation caractérisant les divers vulcanisats caoutchouc naturel-peroxyde de dicumyle peut coïncider en totalité, quelle que soit la variété de gomme considérée, avec une partie de la courbe maîtresse obtenue dans le cas du caoutchouc GSK. Par suite, le moyen le plus rationnel de comparer les propriétés viscoélastiques de ces gommes consiste à chercher les corrélations existant entre la position relative $\log a\nu$ sur l'échelle de temps des courbes de relaxation et les indices de réticulation ν et F_e . A cet égard, la Figure 8 montre qu'aucune différence significative n'apparaît pour des conditions de malaxage voisines, à l'exception peut-être de la gomme Tenso sheet, qui semblerait quelque peu moins élastique que les autres variétés, à module égal.

Dans l'ensemble, il en résulte que la proportion des éléments non-caoutchouc n'influence

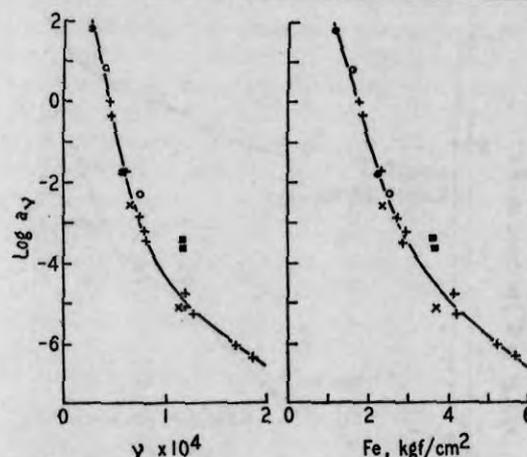


Figure 8. Comparaison des propriétés viscoélastiques de cinq variétés de caoutchouc naturel peu dégradées par malaxage d'après les corrélations entre la translation $\log a\nu$ et les indices de réticulation ν et F_e par le peroxyde de dicumyle. Vulcanisat de référence 98-30. Température 30° C. Variétés GSK (+), ADS (O), crêpe (●), RSS 1 (x), Tenso-sheet (■).

la viscoélasticité des vulcanisats que par l'intermédiaire de l'indice de réticulation, lui-même lié à la réactivité de chaque variété de gomme pour des conditions de vulcanisation définies. Comme la vitesse de vulcanisation peut être aisément corrigée par le manufacturier en adaptant la formule de mélange, on conçoit que les chances soient faibles de trouver une corrélation significative entre les propriétés dynamiques des vulcanisats industriels et la teneur en éléments non-caoutchouc ou l'indice de PRI des gommes (RESING, 1967). La part d'influence de la sévérité du malaxage des mélanges tend d'ailleurs à rendre encore plus marginale la répercussion des conditions de préparation en plantation sur les propriétés dynamiques. Comme l'indique la Figure 9, une diminution de la masse moléculaire initiale de l'ordre de 600 000 à 200 000 causée par un malaxage prolongé entraîne en effet une accélération significative des processus viscoélastiques, à module égal, les points représentatifs s'éloignant alors sensiblement de la relation trouvée dans les conditions de malaxage précédentes.

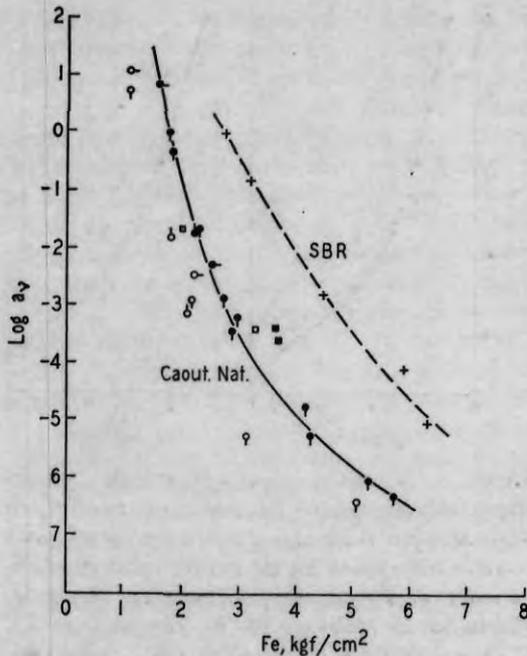


Figure 9. Corrélations entre la translation $\log a_v$ et l'indice de réticulation F_e par le peroxyde de dicumyle montrant les différences entre le SBR (+) et le caoutchouc naturel plus ou moins malaxé avant vulcanisation. Vulcanisat de référence 98-30. Température 30°C. Masse moléculaire avant vulcanisation: 5 à 7.10^5 (●, ■) 2.10^5 (○, □).

Par contre, la corrélation trouvée avec les vulcanisats de SBR-peroxyde de dicumyle traduit un comportement viscoélastique toujours plus lent que pour le caoutchouc naturel (Figure 9). En dépit des différences de structure de ces deux polymères, la comparaison précédente est directement possible à l'aide de a_v du fait que leurs courbes maîtresses de relaxation sont identiques dans le cas des vulcanisats au peroxyde de dicumyle.

D'une façon générale, les corrélations $\log a_v - F_e$ trouvées aussi bien avec le caoutchouc naturel que le SBR font ressortir en outre l'influence très marquée de l'indice de réticulation sur le temps de réponse viscoélastique des vulcanisats puisque celui-ci se trouve réduit par un coefficient de l'ordre de 10^7 lorsque le

module varie dans un rapport de 1 à 4 seulement.

V-CAS DES VULCANISATS CAOUTCHOUC NATUREL-DISULFURE DE TÉTRAMÉTHYLTHIURAME (DTMT) ET DU CIS-1,4-POLYBUTADIÈNE PEROXYDE DE DICUMYLE

Le seul cas se rapprochant davantage des formules industrielles qui ait été examiné jusqu'à présent est un mélange pure-gomme caoutchouc naturel-DTMT. Ce dernier présente une excellente résistance au vieillissement si bien qu'une relaxation viscoélastique pure peut alors être suivie commodément. Toutefois, on a dû renoncer à déterminer, comme pour les vulcanisats au peroxyde, le nombre de mailles ν par le gonflement maximum, car le coefficient

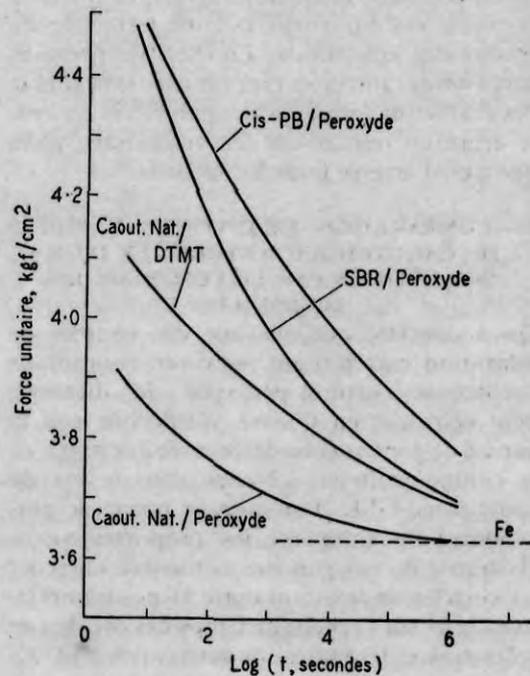


Figure 10. Comparaison à module égal des courbes de relaxation de caoutchouc naturel vulcanisé par le peroxyde ou le DTMT avec celles du cis-PB et du SBR vulcanisés par le peroxyde. Allongement 50%—Température 30°C.

d'interaction avec le solvant n'est jamais connu de façon assez précise pour les vulcanisats au soufre (SAVILLE AND WATSON, 1967). Le seul indice de réticulation retenu est alors la force à l'équilibre F_e déduite directement des courbes de relaxation elles-mêmes.

Là encore, celles-ci se réduisent par translations à une courbe maîtresse unique représentée sur la *Figure 10*. L'intervalle de temps couvert, de l'ordre de 6 décades, est cependant moins large que pour les vulcanisats au peroxyde de dicumyle, car il n'est pas possible d'atteindre des modules aussi élevés avec le DTMT, en raison de la réversion provoquée par une vulcanisation prolongée. Cependant, la courbe maîtresse obtenue ne présente pas la même forme que celle trouvée pour les vulcanisats caoutchouc naturel et SBR au peroxyde. Cette différence ne peut d'ailleurs être attribuée uniquement au changement de système de vulcanisation puisque la courbe maîtresse d'un *cis*-1,4-polybutadiène vulcanisé par le peroxyde de dicumyle ne se déduit pas non plus par translation horizontale de celle des vulcanisats caoutchouc naturel et SBR au peroxyde (*Figure 10*).

Du point de vue des applications, le fait que les courbes maîtresses puissent se couper prouve que le classement des divers polymères en fonction des propriétés viscoélastiques de leurs vulcanisats dépend essentiellement, dans certains cas, de la zone de temps ou de fréquence considérées et non pas seulement des deux critères classiques: température de transition vitreuse et résilience de rebondissement. Par exemple, dans les conditions de service habituelles qui correspondent plutôt à la zone terminale du spectre des temps de relaxation, les vulcanisats pure-gomme *cis*-polybutadiène-peroxyde se révèlent en réalité, à module égal nettement moins élastique que ceux de caoutchouc naturel (*Figure 10*). Par conséquent, l'opinion courante de la supériorité du polybutadiène à cet égard devrait être reconsidérée.

CONCLUSION

Dans la mesure où la comparaison est effectuée à module ou degré de réticulation égaux, et pour des conditions de malaxage voisines, on ne décèle pas de différence significative entre

les propriétés viscoélastiques de vulcanisats pure-gomme au peroxyde de dicumyle préparés à partir de diverses variétés de caoutchoucs naturels bruts. Aussi, le 'Plasticity Retention Index' (PRI) des caoutchoucs bruts ne peut être en corrélation avec les propriétés dynamiques des vulcanisats que par l'intermédiaire d'une seule variable, l'indice de réticulation, lui-même en étroit rapport avec la réactivité spécifique des gommages vis-à-vis des agents de vulcanisation.

D'autre part, ceux-ci présentent au moins autant d'importance pour les propriétés viscoélastiques que la nature du polymère et, dans cet ordre d'idées, le caoutchouc naturel a été trouvé plus élastique que le *cis*-1,4-polybutadiène, en dépit de sa température de transition vitreuse plus élevée.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr. J. Curchod pour la détermination des masses moléculaires des polymères, ainsi que MM. M. Bernard et P. Fournet pour la réalisation des expériences.

Ce travail a été effectué grâce aux subventions accordées par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique et par le Secrétariat d'Etat aux Affaires Etrangères chargé de la Coopération, que nous tenons à remercier ici.

REFERENCES

- BATEMAN, L. AND SEKHAR, B.C. (1966) Significance of PRI in raw and vulcanised natural rubber. *J. Rubb Res. Inst. Malaya*, **19**, 133.
- COTTEN, G.R. AND BOONSTRA, B.B. (1965) Stress relaxation in rubbers containing reinforced fillers. *J. appl. Polym. Sci.*, **9**, 3395.
- FARLIE, E.D. AND GREENSMITH, H.W. (1966) The processing and vulcanised properties of commercial grades of natural rubber. Part III. Accuracy and reproductibility of the plasticity retention test for characterising oxidation resistance of raw natural rubber. *Trans. Inst. Rubb. Ind.*, **42**(5), 227.
- FERRY, J.D. (1961) *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- FLORY, P.J. (1950) Statistical mechanics of swelling of network structures. *J. Chem. Phys.*, **18**(1), 108.
- GENT, A.N. (1962) Relaxation processes in vulcanised rubber. I Relation among stress relaxation, creep, recovery and hysteresis. *J. appl. Polym. Sci.*, **6**(22), 433.

- HARWOOD, J.A.C. AND SCHALLAMACH, A. (1967) Dynamic behaviour of natural rubber during large extensions. *J. appl. Polym. Sci.*, **11**(10), 1835.
- KRIGBAUM, W.R. AND RYONG-JOON ROE (1965) Survey of the theory of rubberlike elasticity. *Rubb. Chem. Technol.*, **38**, 1039.
- LANDEL, R.L. AND STEDRY, P.J. (1960) Stress as a reduced variable: stress relaxation of SBR rubber at large strains. *J. appl. Phys.*, **31**, 1885.
- MARTIN, G.M., ROTH, F.L. AND STIEHLER, R.D. (1956) Behaviour of 'pure gum' rubber vulcanisates in tension. *Trans. Instn Rubb. Ind.*, **32**(6), 189.
- MOONEY, M., WOLSTENHOLME, W.E. AND VILLARS, D.S. (1944) Drift and relaxation of rubber. *J. appl. Phys.*, **15**, 324.
- MULLINS, L. (1956) Determination of degree of cross-linking in natural rubber vulcanisates. Part I. *J. Polym. Sci.*, **19**(92), 225.
- MULLINS, L. (1959) Determination of degree of cross-linking in natural rubber vulcanisates. Part III. *J. appl. Polym. Sci.*, **2**(4), 1.
- PLAZEK, D.J. (1966) Effect of cross-link density on the creep behaviour of natural rubber vulcanisates. *J. Polym. Sci. Part A-2*, **4**(5), 745.
- RESING, W.L. (1967) Sur les facteurs affectant le PRI du caoutchouc naturel et les relations entre le PRI quelques propriétés des vulcanisats. *Revue gén. Caoutch. Plastq.*, **44**(7-8), 899.
- RIVLIN, R.S. AND SAUNDERS, D.W. (1951) Large elastic deformations of isotropic materials. VII. Experiments on the deformation of rubber. *Phil. Trans.*, **A 243**, 251.
- ROTH, F.L., BULLMAN, G.W. AND WOOD, L.A. (1965) Compliance-time-temperature relationships from indentation measurements on a pure-gum rubber vulcanisate. *J. Res. natn. Bur. Stand.*, **69A**(4), 347.
- SAVILLE, B. AND WATSON, A.A. (1967) Structural characterisation of sulfur-vulcanised rubber networks. *Rubb. Chem. Technol.*, **40**, 100.
- SMITH, K.J., JR., GREENE, A. AND CIFERRI, A. (1964) Crystallisation under stress and non-gaussian behaviour of macromolecular networks. *Kolloid-zeitschrift Z. Polym.*, **194**(1), 49.
- STERN, M.D. AND TOBOLSKY, A.V. (1946) Stress-time-temperature relations in polysulfide rubbers. *J. Chem. Phys.*, **14**, 93.
- STRATTON, R.A. ET FERRY, J.D. (1964) Les propriétés viscoélastiques du caoutchouc naturel vulcanisé au moyen de divers agents. *Revue gén. Caoutch. Plastq.*, **41**(4), 635.
- THIRION, P. AND CHASSET, R. (1963) Relative contributions of viscoelasticity and ageing to the relaxation of rubber vulcanisates. *Proc. 4th. Rubb. Technol. Conf. London 1962*, 338.
- THIRION, P. ET CHASSET, R. (1964) Contributions relatives de la viscoélasticité et du vieillissement à la relaxation des vulcanisats de caoutchouc. *Revue gén. Caoutch. Plastq.*, **41**(2), 271.
- THIRION, P. ET CHASSET, R. (1967a) Relaxation viscoélastique des vulcanisats de caoutchouc entre la transition vitreuse et l'équilibre. *Revue gén. Caoutch. Plastq.*, **44**(9), 1041.
- THIRION, P. ET CHASSET, R. (1967b) Relaxation viscoélastique des vulcanisats en extension. *Chim Ind. Génie chim.*, **97**(5), 617.
- THIRION, P. ET CHASSET, R. (1967c) Sur une relation empirique linéaire entre le déploiement des chaînes des réseaux macromoléculaires et les déformations macroscopiques. *C.r. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **264**, 958.
- TOBOLSKY, A.V. (1960) *Properties and Structure of Polymers*, 105. New York: John Wiley and Sons, Inc.
- TOBOLSKY, A.V. AND SPERLING, L.H. (1968) Volume dependence of the equation of state for rubber elasticity: Poly (dimethyl siloxane). *J. phys. Chem.*, **72**(1), 345.
- VAN DER HOFF, B.M.E. AND BUCKLER, E.J. (1967) Transient changes in topology and energy on extension of polybutadiene networks. *J. makromolek. Sci. (Chem.)*, **A 4**, 747.

SUMMARY

The visco-elastic relaxation of pure-gum vulcanisates derived from five types of natural rubber prepared by different methods has been exhaustively investigated. At equal modulus there is no significant difference (in their relaxation behaviour) and, accordingly, in their low-frequency dynamic properties. In addition, results obtained on the one hand with two vulcanisation systems and on the other for natural rubber, a butadiene-styrolene co-polymer, and cis-1,4-polybutadiene, lead to the conclusion that the relaxation kinetics of the vulcanisates depend on the structure of the macromolecular complex rather than on the glass transition temperature of the polymers.