

Etude mécanique, électrique et caractérisation physico-chimique pour comprendre la source physique de l'adoucissement Mullins dans un SBR renforcé au noir de carbone

Rodrigo Diaz, Julie Diani, Pierre Gilormini*

Laboratoire PIMM, CNRS UMR 8006, Arts et Métiers ParisTech, 151 bd de l'hôpital, 75013 Paris

Les élastomères chargés au noir de carbone montrent un adoucissement substantiel connu sous le nom d'effet Mullins, lors du premier chargement. Si la caractérisation mécanique de cet effet est aujourd'hui bien connue, des questions subsistent sur son interprétation physique. Des travaux récents de variations de volume par corrélation d'images¹ et d'observations de cavités par SAXS² lors d'essais mécaniques cycliques ont montré que la formation de cavités dans les élastomères chargés n'était pas responsable de l'adoucissement Mullins.

Un matériau SBR renforcé par 40 phr de noir de carbone a été soumis à des essais mécaniques cycliques mettant en évidence de l'effet Mullins. Durant ces essais, des mesures de conductivité électrique réalisées grâce à un montage de Kelvin, ont mis en évidence une perte de conductivité irréversible. Ce résultat, déjà observé dans la littérature, a été interprété par la cassure des agrégats de noir de carbone et analysé comme responsable (au moins en partie) de l'adoucissement Mullins. Pourtant, un traitement thermique du matériau (chauffage sous vide) révèle que si la perte de conductivité et l'adoucissement Mullins sont concomitants, la relation de cause à effet entre ces deux phénomènes n'est pas évidente. Des résultats originaux montrent que l'on peut avoir dans certaines conditions perte de la conductivité et augmentation de l'effet Mullins.

Des essais de gonflements sur le matériau renforcé au noir de carbone vierge d'une part et ayant subi un chargement pour évacuer l'effet Mullins d'autre part, montrent que l'endommagement de la gomme SBR n'est pas substantielle et que cet endommagement ne peut justifier l'adoucissement Mullins.

L'utilisation de traitements thermiques du matériau renforcé au noir de carbone et de la même gomme non renforcée met en évidence le rôle essentiel de la modification de l'adhésion gomme-charge sur l'effet Mullins. L'adsorption de chaînes à l'interface des renforts de noir de carbone semble largement piloter la rigidité du matériau et l'effet Mullins dans l'état caoutchoutique.

Enfin, l'analyse d'essais DMA caractérisant le comportement viscoélastique de l'élastomère renforcé de l'état vitreux à l'état caoutchoutique semble confirmer le rôle essentiel de l'adhésion gomme-charge sur l'adoucissement Mullins plutôt que celui de dégradation des charges ou de la gomme.

¹ J. de Crevoisier et al. Volume changes in a filled elastomer studied via digital image correlation. *Polymer Testing*, 2012, 31, 663-670.

² H. Zhang et al. Nanocavitation in carbon black filled styrene-butadiene rubber under tension detected by real time Small Angle X-ray Scattering. *Macromolecules*, 2012, 45, 1529-1543.

*Contact : julie.diani@ensam.eu