

# Développement et caractérisation mécanique et structurale d'un élastomère anisotrope renforcé par des microfibrilles de cellulose

Antoine Desigaux

▶ **To cite this version:**

Antoine Desigaux. Développement et caractérisation mécanique et structurale d'un élastomère anisotrope renforcé par des microfibrilles de cellulose. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. ⟨NNT : 2023GRALI038⟩. ⟨tel-04210643⟩

**HAL Id: tel-04210643**

**https://theses.hal.science/tel-04210643v1**

Submitted on 19 Sep 2023

**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.



HAL Authorization

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production
Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie
Unité de recherche : Translational Innovation in Medicine and Complexity

# Développement et caractérisation mécanique et structurale d'un élastomère anisotrope renforcé par des microfibrilles de cellulose

# Development as well as mechanical and structural characterization of an anisotropic elastomer reinforced by cellulose microfibrils

Présentée par :

**Antoine DESIGAUX**

Direction de thèse :

| | |
|---|---|
| **Grégory CHAGNON**<br>PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes | Directeur de thèse |
| **Laurent HEUX**<br>Université Grenoble Alpes | Co-encadrant de thèse |
| **Sonia MOLINA-BOISSEAU**<br>Maitre de Conférence, | Co-encadrante de thèse |

Rapporteurs :

**Pierre DUMONT**
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INSA Lyon
**Jean-Benoît LE CAM**
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rennes

Thèse soutenue publiquement le **27 juin 2023**, devant le jury composé de :

| | |
|---|---|
| **Grégory CHAGNON**<br>PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes | Directeur de thèse |
| **Pierre DUMONT**<br>PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INSA Lyon | Rapporteur |
| **Jean-Benoît LE CAM**<br>PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rennes | Rapporteur |
| **Frédéric BOSSARD**<br>PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes | Président |
| **Marie REBOUAH**<br>DOCTEUR EN SCIENCES, MICHELIN | Examinatrice |
| **Matthieu FUMAGALLI**<br>MAITRE DE CONFERENCES, Université Lyon 1 - Claude Bernard | Examinateur |

Invités :

**Yoshiharu NISHIYAMA**
DIRECTEUR DE RECHERCHE, Centre de recherches sur les macromolécules végétales

# Table des matières

**Introduction** **1**

**1 État de l'art des élastomères** **5**
1.1 Description élastomères classiques . . . . . 6
1.2 Charges renforçantes anisotropes . . . . . 17
1.3 Dispersion des charges . . . . . 38
1.4 Fonctionnalisation des charges . . . . . 42
1.5 Conclusions . . . . . 45

**2 Matériels & Méthodes** **47**
2.1 Matières premières . . . . . 48
2.2 Obtention d'aérogel de cellulose . . . . . 49
2.3 Greffage agent de couplage . . . . . 50
2.4 Redispersion/Lyophilisation . . . . . 53
2.5 Mélangeage Brabender . . . . . 53
2.6 Orientation des microfibrilles . . . . . 55
2.7 Vulcanisation . . . . . 57
2.8 État d'orientation des MFCs . . . . . 58
2.9 Caractérisation mécanique . . . . . 72
2.10 Conclusions . . . . . 79

**3 Comportement mécanique en grandes déformations et corrélation champ de déformation macro, organisation micro des MFC** **81**
3.1 Comportement mécanique en grandes déformations . . . . . 82
3.2 Orientation des MFC au cours de la déformation à l'échelle micro . . . . . 101
3.3 État de déformation et rotation au cours de la déformation à l'échelle macro 110
3.4 Corrélation propriétés mécaniques et orientation des MFC . . . . . 117
3.5 Conclusions . . . . . 119

**4 Qualification des principaux phénomènes observés lors d'essais cycliques de traction uniaxiale** **121**
4.1 Description du comportement mécanique . . . . . 122
4.2 Effet Mullins . . . . . 132
4.3 Viscoélasticité . . . . . 143
4.4 Conclusions . . . . . 146

**Conclusion** **147**

**Bibliographie** **151**

# Introduction générale

Les élastomères sont très présents dans la vie quotidienne. Leurs propriétés ajustables d'élasticité, de dissipation d'énergie ou encore de perméabilité ont rendu les élastomères incontournables dans diverses applications industrielles telles les pneumatiques, l'étanchéité ou les pièces absorbeurs de vibration ou de chocs par exemple. Dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques, les élastomères purs peuvent être renforcés par l'incorporation de particules nanométriques. Les élastomères renforcés constituent une classe de matériaux à part entière caractérisée par des propriétés mécaniques uniques comme une très grande déformabilité réversible par exemple. Dû au faible facteur de forme, de l'ordre de l'unité, des particules renforçantes les plus couramment utilisées, comme le noir de carbone ou la silice, la très grande majorité des élastomères renforcés ont un comportement mécanique isotrope, c'est à dire que le matériau a des propriétés mécaniques identiques selon toutes les directions de l'espace.

Beaucoup de travaux ont été reportés afin d'optimiser l'incorporation de particules de noir de carbone depuis plus d'un siècle, car ces particules apportent le meilleur compromis technico-économique. L'utilisation de la silice a également été largement étudiée depuis les années 1960-70. Pour certaines applications industrielles comme les pneumatiques par exemple, la silice permet d'aboutir à une résistance au roulement plus faible que le noir de carbone pour une résistance à l'usure équivalente.

Néanmoins, l'utilisation de particules renforçantes à facteur de forme élevé, supérieur à dix, est également possible. De par leur morphologie, ces particules ont un potentiel renforçant supérieur aux charges classiques à faible facteur de forme. Les MicroFibrilles de Cellulose (MFC) sont connues pour leur facteur de forme très élevé, supérieur à 50, leur rigidité dans la direction axiale de l'ordre de 100 GPa, et leur faible coût par rapport aux autres particules à facteur de forme élevé comme les nanocristaux de cellulose ou les nanotubes de carbone par exemple. L'incorporation de MFC dans une matrice élastomère, avec un effet de renfort comparable à l'élastomère chargé par de la silice, a par ailleurs été démontrée.

Les travaux sur les particules à facteur de forme élevé, pour le renfort d'élastomères, se concentrent principalement sur les problèmes de dispersion des charges et d'interactions entre les charges et la matrice. D'autre part, nous savons que lors de sollicitations mécaniques, les particules à facteur de forme élevé ont tendance à s'orienter dans la direction

de sollicitation, ce qui apporte un renfort supplémentaire dans cette direction. Il est également possible d'orienter les charges dans le matériau grâce au procédé de fabrication, ce qui peut conduire à un comportement mécanique anisotrope.

Les conséquences de l'état d'orientation de charges à facteur de forme élevé dans une matrice élastomère sur le comportement mécanique constituent un sujet encore peu exploré. De plus, la rotation des charges, désalignées par rapport à la direction de sollicitation, dans le matériau peut induire des effets d'hétérogénéité du champ de déformation. Connaitre l'orientation des charges dans le matériau et leur rotation est donc essentiel pour la compréhension de son comportement.

Par ailleurs, l'incorporation de particules renforçantes dans les élastomères purs conduit à l'apparition de phénomènes plus complexes de viscoélasticité et d'accommodation. La compréhension approfondie de ces phénomènes est primordiale pour des fins fondamentales, afin de mieux comprendre les principaux mécanismes responsables du comportement de ces matériaux et pouvoir explorer les potentialités industrielles.

Le but de ce travail de thèse est d'orienter des microfibrilles de cellulose dans une matrice élastomère pour induire un comportement mécanique anisotrope au matériau, et pouvoir caractériser le comportement d'un élastomère anisotrope afin de mieux comprendre la relation structure/propriétés mécaniques de ce type de matériaux.

Le premier chapitre propose un état de l'art sur les élastomères renforcés par des charges nanométriques. La structure du matériau, des charges renforçantes, ainsi que les phénomènes mécaniques les plus courants dans ce type de matériaux sont décrits. Les charges renforçantes à facteur de forme élevé les plus étudiées sont également détaillées avec une attention particulière portée sur les nano objets de cellulose. Pour finir, les procédés de mise en oeuvre des élastomères sont présentés ainsi que les méthodes de fonctionnalisation des charges.

Le second chapitre reporte en détail le procédé de fabrication du matériau. La première étape primordiale est la préparation des charges, notamment afin d'améliorer leur compatibilité avec la matrice élastomère et la formation de liaisons fortes entre les charges et la matrice. Ensuite le mélangeage avec l'élastomère doit permettre une dispersion des charges homogène dans le matériau. Enfin, un procédé d'extrusion a été utilisé afin d'orienter les charges principalement dans une direction dans le matériau. Les méthodes de caractérisation employés sont aussi décrites dans ce chapitre. La diffraction de rayons X a été utilisée afin de qualifier l'orientation des charges dans le matériau, la corrélation d'images a apporté des informations sur le champ de déformation lors des essais mécaniques, et les essais mécaniques de traction uniaxiale, monotones et cycliques, sont également présentés.

Dans le but de mieux comprendre les relations structure/propriétés mécaniques d'un élastomère anisotrope, le troisième chapitre présente et discute les résultats expérimentaux du comportement mécanique lors d'essais monotones de traction, ainsi que les mesures

d'orientation des charges par diffraction de rayons X et de champ de déformation associées à ces essais. Premièrement, le comportement des matériaux avec des charges orientées de manière aléatoire est présenté, puis le comportement mécanique des matériaux avec des charges orientées de manière unidirectionnelle. Ensuite, l'orientation des charges dans le matériau en fonction de la déformation est analysée, et enfin le champ de déformation à la surface des éprouvettes. Pour terminer, le lien entre ces caractérisations est fait dans une discussion générale.

Le dernier chapitre porte sur les phénomènes mécaniques lors d'essais cycliques de traction uniaxiale tel que la contribution de l'effet Mullins, la viscoélasticité et la déformation résiduelle. Ces différents phénomènes sont d'abord présentés, puis l'influence de l'orientation initiale des MFC et du taux de charges sur l'effet Mullins est analysée en détail. La réversibilité de l'orientation des MFC aux cours des cycles de déformation et son éventuelle participation à l'effet Mullins est discutée grâce à des essais cycliques réalisés *in situ* lors de mesures de diffraction de rayons X. Puis l'influence de la rotation des MFC sur les effets visqueux est présentée.

Chapitre 1

# État de l'art des élastomères

*Ce travail de thèse porte sur le comportement mécanique de matériaux élastomères renforcés par des charges nanométriques, et la compréhension des relations entre la structure du matériau et ses propriétés mécaniques. Dans ce premier chapitre, une revue bibliographique est proposée. Le but est d'introduire les matériaux élastomères chargés, leurs principales propriétés mécaniques, ainsi que les principaux procédés employés lors de leur élaboration.*

*La première partie aborde la description de la structure du matériau, des charges renforçantes les plus couramment utilisées, et des principales propriétés mécaniques de ces matériaux. La deuxième partie traite les différentes particules renforçantes anisotropes pouvant être ajoutées au matériau afin de modifier ses propriétés. Les deux dernières parties sont focalisées sur les moyens d'élaboration employés afin de fabriquer ces matériaux, et les méthodes pour améliorer la compatibilité entre les charges renforçantes et la matrice.*

## Contents


1.1 Description élastomères classiques . . . . . **6**
1.1.1 Élastomères non chargés . . . . . 6
1.1.2 Élastomères chargés . . . . . 8
1.2 Charges renforçantes anisotropes . . . . . **17**
1.2.1 Particules planes . . . . . 18
1.2.2 Particule cylindriques . . . . . 27
1.2.3 Conclusion . . . . . 38
1.3 Dispersion des charges . . . . . **38**
1.3.1 Évaporation de solvant . . . . . 39
1.3.2 Mélangeage solide . . . . . 39
1.3.3 Polymérisation *in situ* . . . . . 40
1.3.4 Co-coagulation / Mélangeage solide . . . . . 41
1.4 Fonctionnalisation des charges . . . . . **42**
1.4.1 Principe . . . . . 42
1.4.2 Fonctionnalisation de charges cellulosiques par voie gaz . . . . 43
1.5 Conclusions . . . . . **45**

## 1.1 Description élastomères classiques

### 1.1.1 Élastomères non chargés

Le terme "caoutchouc" vient du mot indien *cahutchu* ("bois qui pleure") et rappelle l'origine du caoutchouc naturel, précurseur des élastomères d'aujourd'hui. Le caoutchouc naturel est d'abord utilisé par un peuple d'Amérique centrale, les Olmecs, vers l'an 1500. Il est extrait à partir du latex de l'*Hévéa Brasiliensis*, arbre originaire du bassin de l'Amazone, puis bouilli pour lui donner une consistance plus solide. Le caoutchouc attire l'attention des Européens à partir de l'an 1730. Ils vont l'utiliser pour fabriquer, par exemple, des chaussures, des tuyaux flexibles, ou des accessoires de vêtements, sans beaucoup de succès à cause de ses caractéristiques mécaniques très faibles.

Un élastomère est une substance macromoléculaire composée de molécules longues et flexibles, aléatoirement entremêlées. Les molécules sont formées par la répétition d'un ou plusieurs monomères. Par exemple, les molécules du caoutchouc naturel sont formées par la répétition de l'unité isoprène, comme représenté sur la figure 1.1. Une image souvent utilisée pour représenter un élastomère, est un plat de spaghetti. L'état de cette substance est défini, en fonction de la température, par un état "vitreux" ou un état "caoutchoutique". Un élastomère à l'état vitreux a un comportement plutôt rigide et ne peut pas subir de grandes déformations, alors qu'à l'état caoutchoutique, le même matériau est beaucoup plus souple et déformable. La température de transition entre ces deux états est nommée : température de transition vitreuse (Tg). Pour les élastomères, cette température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante.

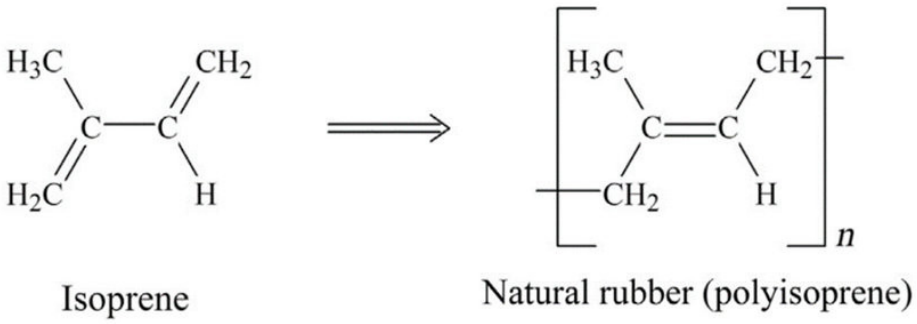



FIGURE 1.1 – Structure chimique de l'unité isoprène et du caoutchouc naturel.

Les faibles caractéristiques mécaniques du caoutchouc naturel sont un facteur limitant pour son utilisation dans plusieurs domaines industriels. C'est en 1840 que Goodyear découvre le processus de vulcanisation. La vulcanisation consiste à figer en une structure tridimensionnelle l'élastomère par des réactions chimiques déclenchées thermiquement qui forment des ponts de réticulation entre les chaînes de l'élastomère, comme schématisée sur la figure 1.2. Le caoutchouc devient alors vulcanisé et sa forme ne peut plus être modifiée, y compris thermiquement. Les chaînes macromoléculaires ne sont plus indépendantes les unes des autres, mais reliées entre elles par des liaisons chimiques formant ainsi une structure 3D [1]. Le soufre est l'agent chimique de réticulation le plus utilisé pour la vulcanisation des élastomères. La figure 1.3 donne un aperçu des propriétés mécaniques

influencées par le processus de vulcanisation. L'augmentation des propriétés mécaniques du caoutchouc permet l'élargissement de son utilisation pour de nouvelles applications comme les pneumatiques, à partir de la moitié du XIXe siècle.

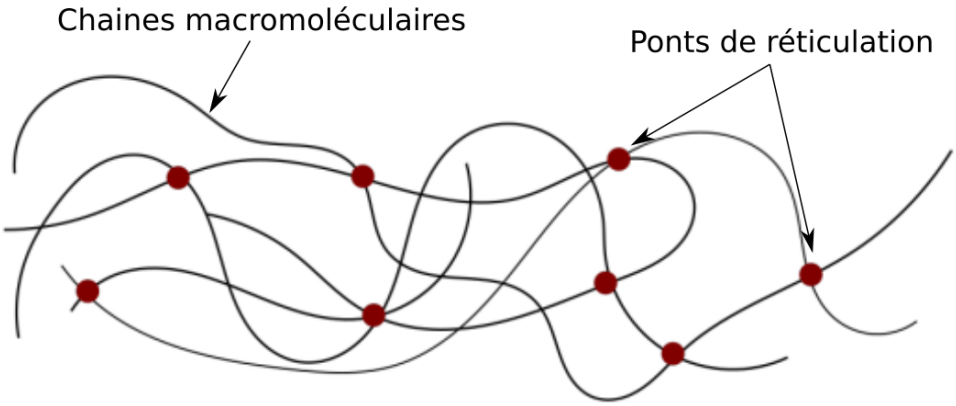



FIGURE 1.2 – Schématisation d'un élastomère vulcanisé.

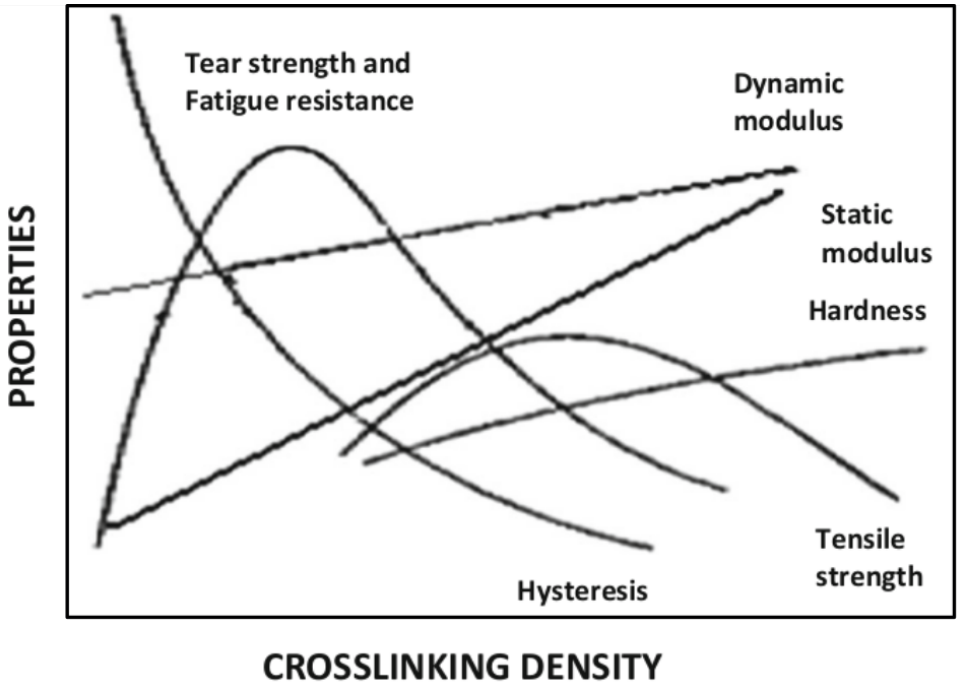



FIGURE 1.3 – Influence de la densité de réticulation sur les propriétés mécaniques de l'élastomère [2].

Des produits synthétiques ont vu le jour au début du XXe siècle, avec d'abord la polymérisation de l'isoprène en Allemagne. Les recherches sur la production d'un caoutchouc synthétique s'accélèrent lors de la deuxième guerre mondiale, due à des problèmes d'approvisionnement de caoutchouc naturel. Les Américains développent alors le Styrène Butadiène Rubber (SBR), qui sera le caoutchouc synthétique le plus utilisé dans l'industrie du pneu. L'élastomère styrène butadiène est composé d'unités butadiène et styrène

répétées avec différents taux et séquences, la structure chimique de chaque unité est représentée sur la figure 1.4.

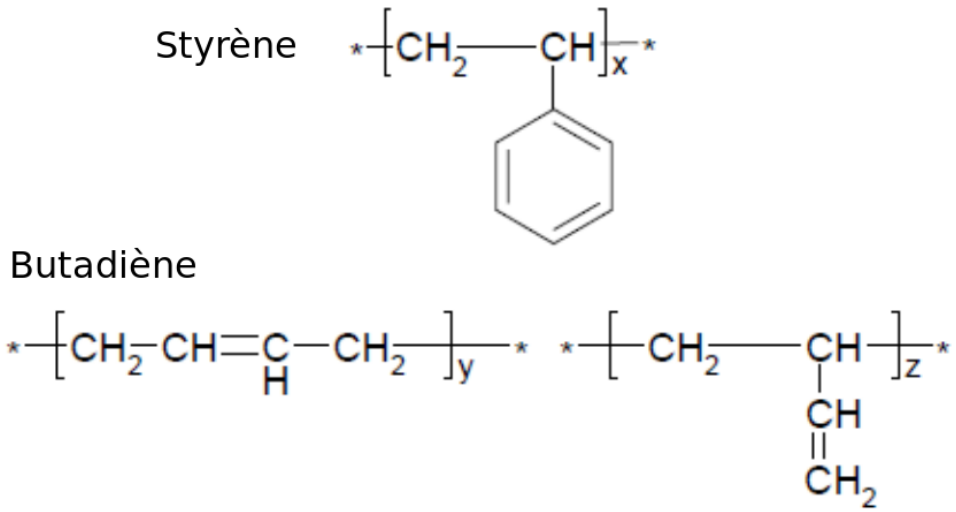



FIGURE 1.4 – Structure chimique des unités styrène et butadiène (cis, trans ou vinyl).

### 1.1.2 Élastomères chargés

Malgré l'amélioration des propriétés mécaniques apportée par le processus de vulcanisation, le module élastique d'un élastomère pur vulcanisé est seulement de l'ordre du MPa. Pour comparaison, le module élastique d'un polymère thermoplastique est de l'ordre du GPa. Dans le but d'améliorer une fois de plus les caractéristiques mécaniques des élastomères, l'ajout de "charges" renforçantes a largement été étudié à partir des années 1960-70. Les propriétés mécaniques des élastomères renforcés par des charges dépendent de plusieurs facteurs.

Tout d'abord, la surface spécifique des charges est un des paramètres qui a le plus d'influence. La surface spécifique est la surface développée par unité de masse, elle détermine le contact effectif entre les charges et la matrice. La surface spécifique du noir de carbone ou de la silice est de l'ordre de 100 $m^2 \cdot g^{-1}$. La particule primaire est la plus petite particule dispersible dans la matrice. On peut noter que la taille de la particule primaire est inversement proportionnelle à sa surface spécifique. Concrètement, les effets fortement renforçants sont observés pour des tailles de particules primaires inférieures à la centaine de nanomètres [3]. Pour le carbone et la silice, la particule primaire est l'agrégat. La figure 1.5 représente les différentes structures, à différentes échelles, du noir de carbone.

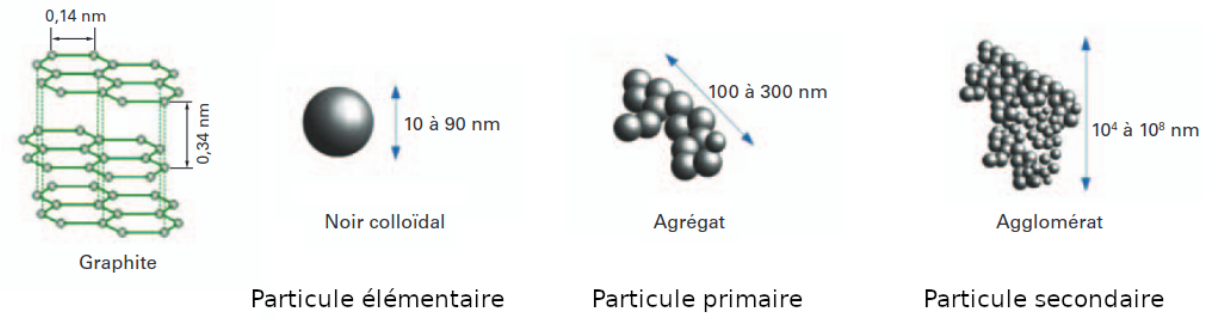



FIGURE 1.5 – Dimensions caractéristiques des différentes structures du noir de carbone [3].

Ensuite, les caractéristiques mécaniques des charges jouent également un rôle important. Le module élastique des charges est généralement supérieur de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à celui de la matrice. Ainsi, les charges sont souvent considérées comme indéformables par rapport à la matrice.

### Effet de la dispersion

L'état de dispersion des charges jouent tout autant un rôle primordial. Si l'état de dispersion est médiocre, la surface de contact entre les charges et la matrice est moindre, et donc moins d'interactions sont possibles entre les charges et la matrice. Si la distribution des charges n'est pas homogène, l'effet d'amplification des déformations, dû au fait d'ajouter des particules quasiment indéformables dans un milieu déformable, est également plus marqué. La figure 1.6 schématise un élastomère chargé avec une distribution de charges hétérogène. On remarque que certains agrégats sont très proches les uns des autres (zone A), alors que d'autres sont plus éloignés (zone B). Dans ce cas, les chaînes qui relient les agrégats proches (zone A) seront beaucoup plus étirées, lors d'une sollicitation mécanique, que celles qui relient les agrégats éloignés (zone B). La conséquence est la réduction de l'élongation à rupture, puisque certaines chaînes de l'élastomère atteignent leur limite d'extensibilité beaucoup plus tôt que d'autres.

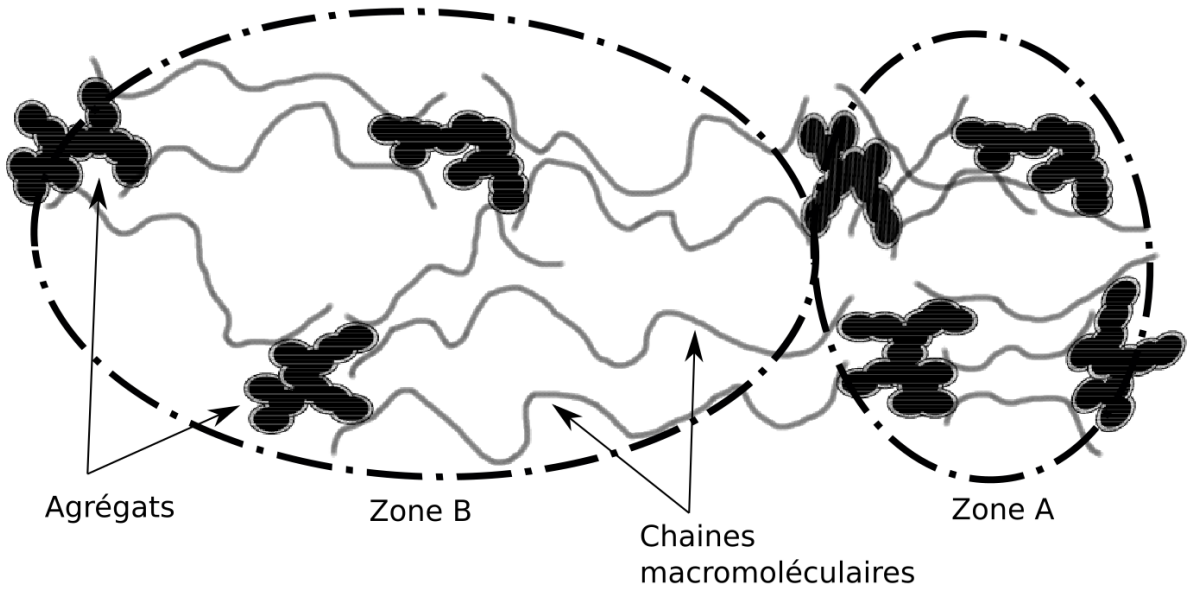



FIGURE 1.6 – Schéma du principe d'amplification des contraintes dans un élastomère chargé.

Les interactions charge/matrice sont essentielles, elles dépendent de l'activité de surface des charges et de la matrice. L'activité de surface est quantifiée par l'énergie de surface, qui se décompose en deux contributions (éq. 1.1) : une composante dispersive ($\gamma_s^d$) et une composante polaire ($\gamma_s^p$)(si les particules sont polaires). La composante dispersive est responsable des interactions charge/matrice alors que la composante polaire des interactions charge/charge. Si les interactions charge/matrice sont faibles, les effets de renfort aux grandes déformations sont limités voire inexistants, hormis les effets hydrodynamiques.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \tag{1.1}$$

### Effet de la forme

La forme des charges a également une influence sur le comportement mécanique des élastomères renforcés. Les charges les plus utilisées sont considérées comme sphériques. D'autres charges ont des formes anisotropes cylindriques ou planes par exemple. La particularité des charges avec une géométrie anisotrope est de pouvoir être orientées afin d'apporter un comportement mécanique anisotrope au matériau. Même lorsque ces charges sont organisées de façon isotrope dans le matériau, elles ont la capacité de s'orienter dans la direction d'élongation lors de sollicitations mécaniques.

### Effet du taux de charges

Enfin, le taux de charges est bien entendu un critère à prendre en compte. Il est typiquement entre 30 et 50 pourcentage de caoutchouc équivalent (pce) en masse pour la fabrication des élastomères chargés avec du noir de carbone ou de la silice [4].

L'ajout de charges influence fortement les propriétés mécaniques des élastomères. La figure 1.7 montre comment l'ajout de 50 pce de noir de carbone N220 influence le comportement d'un caoutchouc SBR [5] lors d'un essai de traction uniaxiale. La déformation à rupture augmente d'environ 30 %, la rigidité du matériau augmente également, de ce fait, la contrainte maximale de traction augmente de manière impressionnante et passe d'environ 2 MPa pour le matériau non chargé à 30 MPa pour le matériau chargé, ce qui équivaut à une augmentation de 1500 %.

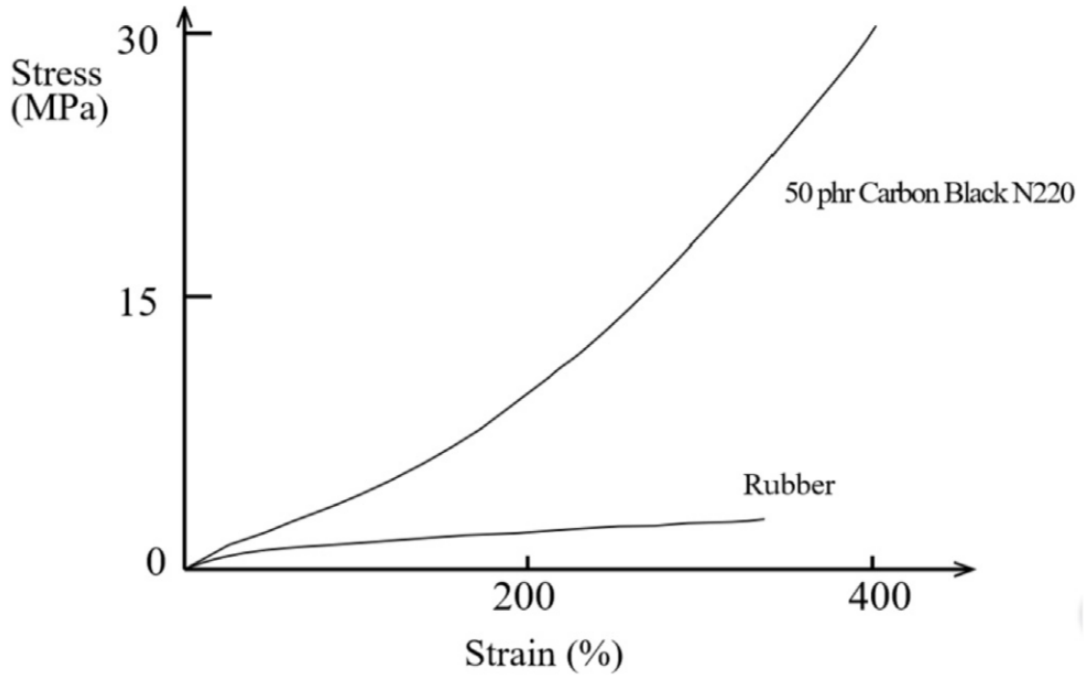



FIGURE 1.7 – Comparaison SBR non chargé et SBR chargé avec 50 pce de noir de carbone [5].

### Renfort

Dans le domaine des élastomères, le terme "renfort" est beaucoup utilisé sans que sa définition soit systématiquement énoncée. Le terme "renfort" est également utilisé pour d'autres types de polymères, avec une signification différente, ce qui peut porter à confusion. Pour les thermoplastiques, par exemple, le terme "renfort" signifie une augmentation de la rigidité et de la dureté du matériau, l'augmentation de ces propriétés est alors accompagnée d'une diminution de l'élongation à rupture. En revanche, pour les élastomères le terme "renfort" est souvent attribué à une augmentation de la rigidité et éventuellement de l'élongation à rupture [6].

Dans ce document, un troisième critère est ajouté à l'augmentation de la rigidité et de l'élongation à rupture : le raidissement de la courbe contrainte-déformation aux grandes déformations ( $> \sim$50 %), qui traduit d'interactions efficaces entre les charges et la matrice.

L'incorporation de charges renforçantes influence largement le module élastique, le module visqueux, la résistance au déchirement, mais d'autres propriétés sont également

affectées comme la conductivité électrique ou thermique, les propriétés barrières, ou encore l'hystérésis des propriétés mécaniques.

### Hystérésis des propriétés mécaniques

L'hystérésis est la propriété d'un système dont l'état dépend de l'histoire des sollicitations auxquelles il a été soumis, ou du sens de variation de ces sollicitations. En science des matériaux, ce phénomène est une conséquence directe de la dissipation d'énergie lors d'une sollicitation mécanique. Ce phénomène est extrêmement important dans l'industrie du pneu, puisqu'en réduisant l'hystérésis des propriétés mécaniques du caoutchouc utilisé pour la bande de roulement, la résistance au roulement diminue et par conséquent, la consommation de carburant du véhicule est réduite.

Des phénomènes plus complexes, comme l'effet Payne ou l'effet Mullins, sont également observés lors de l'ajout de particules renforçantes.

### Effet Payne

L'effet Payne est observé lors d'essais dynamiques périodiques, le plus souvent lors de la variation du niveau de déformation. Il se caractérise par une chute du module élastique et le passage du module visqueux par un maximum, en fonction du niveau de déformation, comme représenté schématiquement sur la figure 1.8. Ces effets sont remarqués généralement en dessous de ∼10 % de déformation. L'effet Payne dépend directement des charges puisqu'un matériau non chargé ne présente aucun effet Payne. Ce phénomène est le plus souvent interprété par la destruction et/ou la réorganisation du réseau de charges [6]. Dans un matériau chargé, les charges interagissent entre elles et forment un réseau de charges, la formation de ce réseau dépend principalement de la surface spécifique et du taux de charges. Plus la surface spécifique et le taux de charges sont élevés, plus l'effet Payne est prononcé.

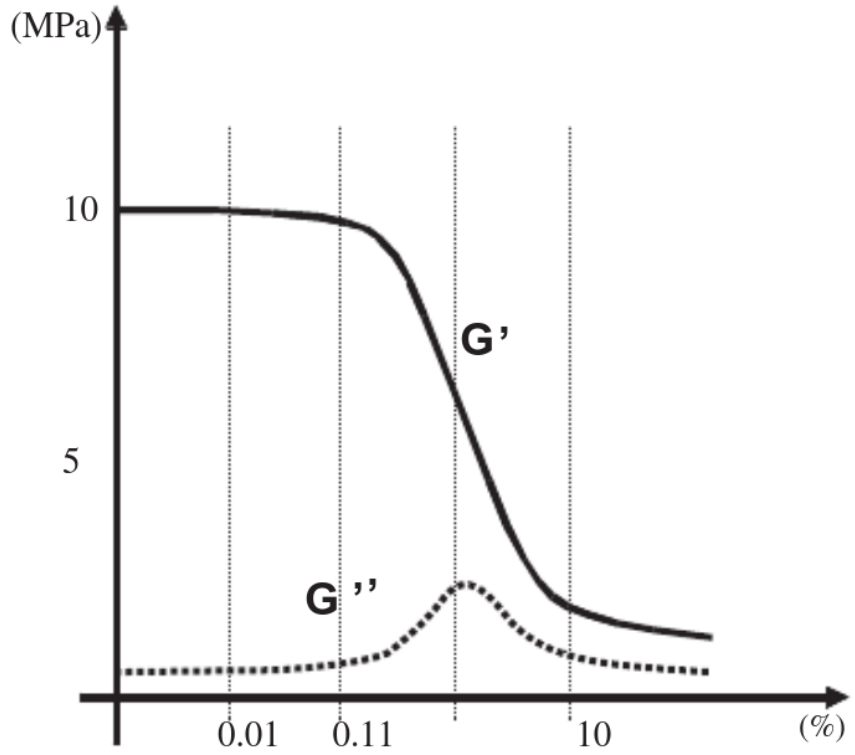



FIGURE 1.8 – Illustration des conséquences de l'effet Payne sur le module élastique et le module visqueux en fonction de la déformation lors d'un essai dynamique [6].

### Effet Mullins

L'effet Mullins [7] est par ailleurs identifiable grâce à des essais cycliques. Lors de ce type d'essais de charge-décharge, une diminution de la contrainte est observée à chaque cycle, jusqu'à une stabilisation après un certain nombre de cycles. La plus forte diminution est observée entre le premier et le deuxième cycle. Si pendant l'essai cyclique, la valeur maximale de déformation des précédents cycles est dépassée, un fort raidissement de la courbe est observé, qui rejoint le chemin d'une courbe de matériau vierge.

La figure 1.9 illustre ce phénomène de manière idéalisée. Lors d'une première charge jusqu'à une élongation $\boldsymbol{\lambda_1}$, la contrainte suit la trajectoire **I** puis la trajectoire **I'** lors de la décharge. Lors des charges suivantes, la contrainte suit la trajectoire **I'** tant que l'élongation ne dépasse pas la valeur $\boldsymbol{\lambda_1}$. Lorsque le matériau est étiré pour la première fois à une valeur $\boldsymbol{\lambda_2}$ supérieur à $\boldsymbol{\lambda_1}$, la contrainte emprunte la trajectoire **I'** de **0** à $\boldsymbol{\lambda_1}$ puis **II** de $\boldsymbol{\lambda_1}$ à $\boldsymbol{\lambda_2}$. Ensuite, la décharge emprunte la trajectoire **II'**, ainsi que les charges suivantes tant que l'élongation ne dépasse pas la valeur $\boldsymbol{\lambda_2}$, Et ainsi de suite.

Il n'y a toujours pas de consensus sur l'origine physique de ce phénomène. Les hypothèses les plus souvent avancées sont la rupture de liaisons entre les chaînes macromoléculaires et les charges [8] et la désorption des chaînes les plus étirées à la surface des charges [9]. L'effet Mullins est également observé sur des matériaux non chargés, sur des élastomères semi-cristallins par exemple [10], ce qui laisse penser que ce phénomène n'a pas une seule origine.

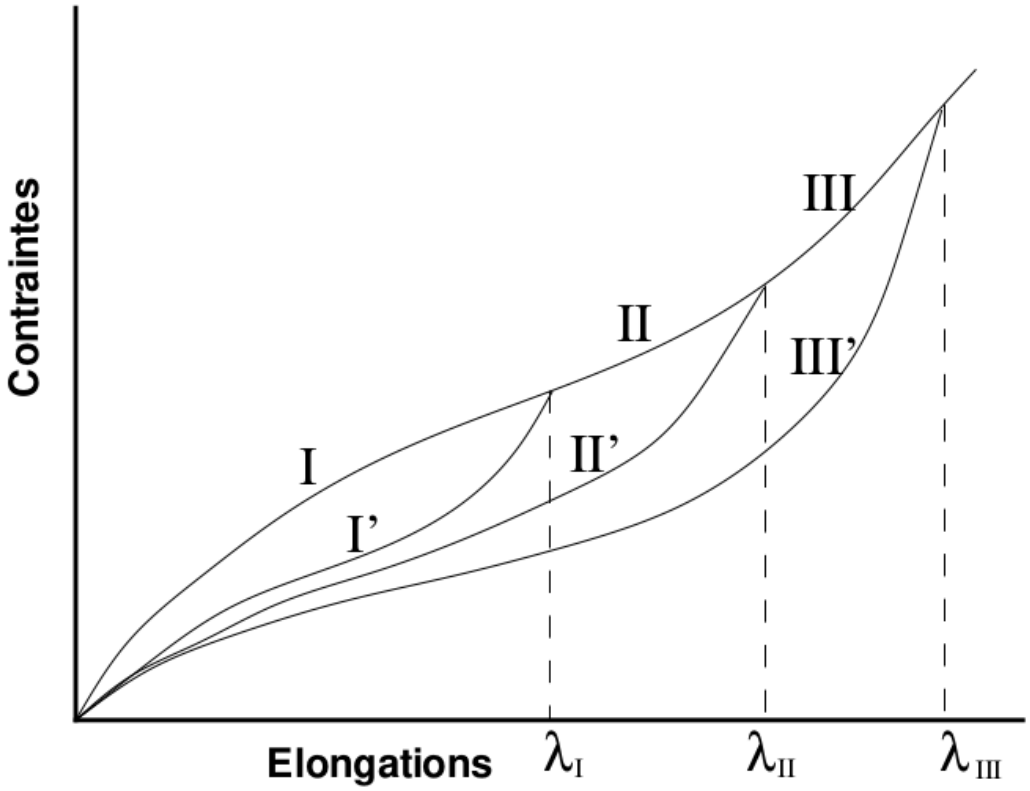



FIGURE 1.9 – Courbe contrainte-déformation d'un matériau pseudo-élastique [11], Description de l'effet Mullins.

Les paramètres les plus importants dans le renfort d'élastomères par des particules rigides ont été présentés, ainsi que les principaux effets observés sur les propriétés mécaniques. La partie suivante détaille l'utilisation du noir de carbone et de la silice pour le renfort d'élastomère, qui est la charge renforçante la plus couramment employée.

### Élastomères chargés noir de carbone

Le noir de carbone est la charge la plus utilisée dans les élastomères. En 2017, la production annuelle mondiale s'élève à environ 15 millions de tonnes [12]. La figure 1.10 présente la répartition de ses utilisations industrielles. 93 % de cette production est destinée à l'industrie du caoutchouc, dont 73 % pour les pneus et 20 % pour des caoutchoucs hors pneus automobile. Les derniers 7 % sont destinés pour des plastiques, peintures, revêtements et encres.

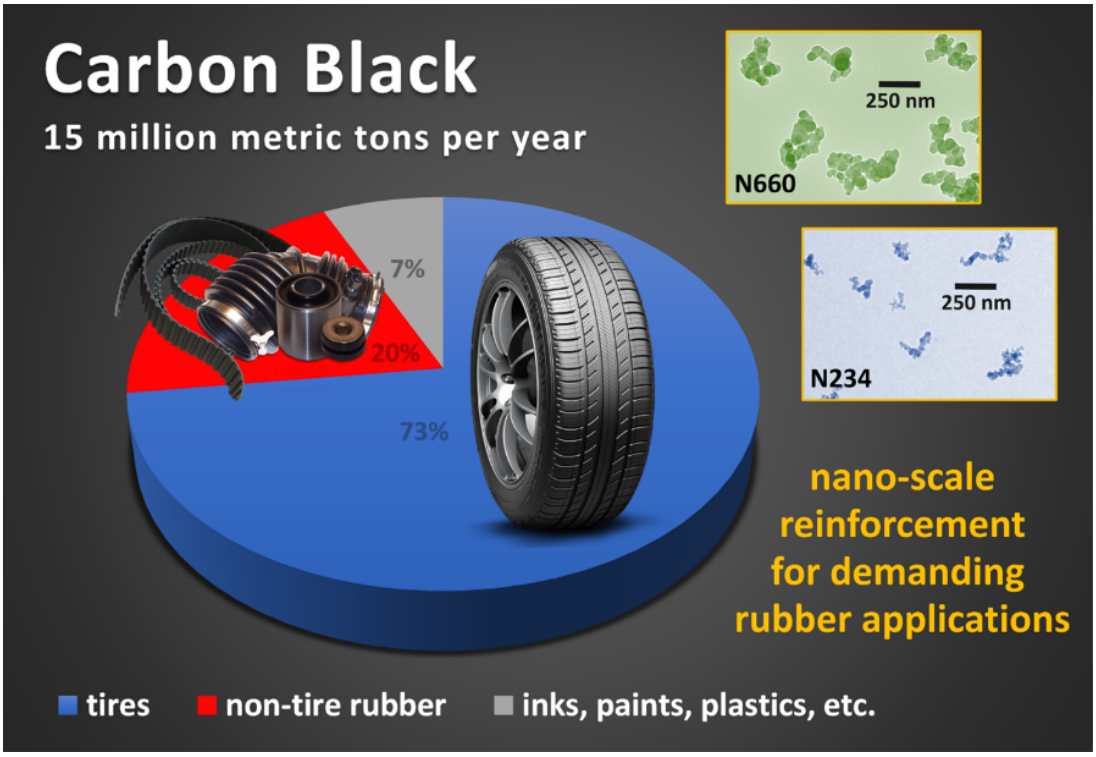



FIGURE 1.10 – Production annuelle mondiale de noir de carbone et sa répartition dans ses utilisations industrielles. [12].

La structure primaire du noir de carbone (agrégat) est de l'ordre de la centaine de nanomètres (80-300 nm) [13], son module élastique est de l'ordre de 10 GPa [14] et sa surface spécifique est environ 100 $m^2 \cdot g^{-1}$ [3].

On retrouve à la surface des noirs de carbone, une grande variété de groupements chimiques : Carboxyle, quinone, phénol, hydroxyle, cétone et lactone. Comme discuté précédemment, l'activité de surface est utilisée pour caractériser les interactions charge/matrice (éq. 1.1). Pour le noir de carbone, la composante dispersive est élevée et proportionnelle à sa surface spécifique, alors que la composante polaire est relativement faible et quasiment constante. Grâce à cette composante dispersive élevée, les chaînes macromoléculaires sont fortement adsorbées à la surface des noirs de carbone. Il est ainsi admis que le renforcement est essentiellement obtenu via les interactions physiques charge/élastomère [3]. Pour améliorer ses interactions chimiques avec les élastomères non-polaires (qui représentent la majorité des élastomères utilisés) il est possible de greffer des chaînes de polymère (polyéthylène, polyéthylène glycol, poly(amidoamine), prépolymères d'isocyanate) à la surface des noirs de carbone [15].

Lors de l'utilisation de noirs de carbone dans un élastomère, plusieurs propriétés augmentent dont la rigidité, la contrainte à la rupture, au déchirement et à l'abrasion [16]. La figure 1.11 récapitule l'évolution des propriétés influencées par l'ajout de noirs de carbone. Le noir de carbone est la charge la plus largement répandue pour le renfort des élastomères, car c'est le meilleur compromis technico-économique [17].

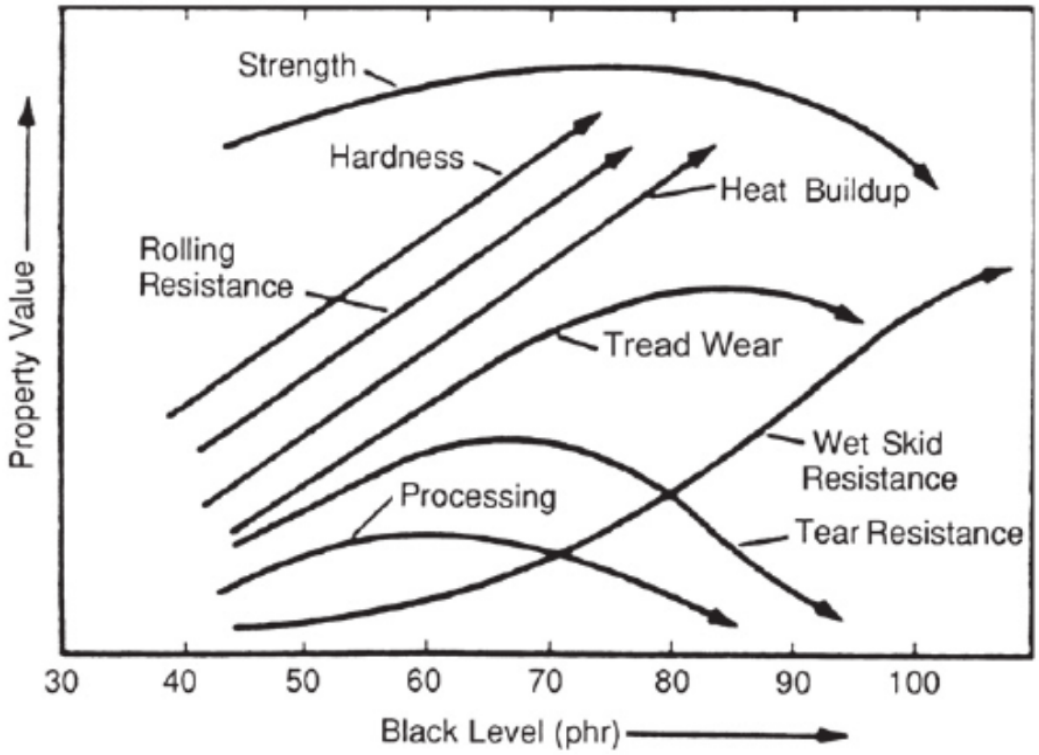



FIGURE 1.11 – Effets du taux de noir de carbone sur les propriétés d'un élastomère [18].

### Élastomères chargés silice

Le module élastique de la silice est de l'ordre de 60 GPa et sa structure primaire est, comme le noir de carbone, de l'ordre de la centaine de nanomètres [19]. La différence la plus importante avec le noir de carbone est l'activité de surface. Dans le cas de la silice, de nombreux groupements silanols sont présents à la surface, sous différentes formes (figure 1.12).

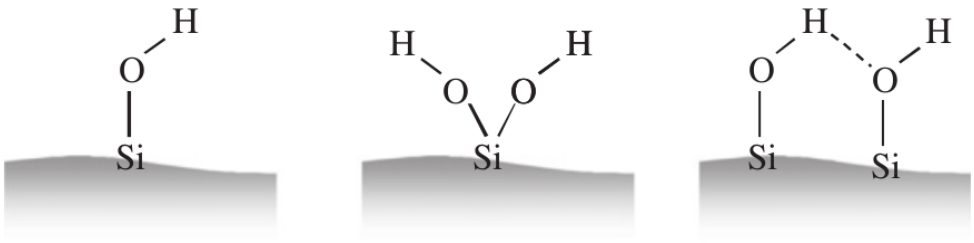



FIGURE 1.12 – Différents groupes à la surface de la silice : silanol(s) "isolé", "géminés", et "vicinaux" [6].

La composante polaire de l'énergie de surface (éq 1.1) est élevée alors que la composante dispersive est faible. Cela explique pourquoi les interactions charge/charge dominent, provoquant la formation d'un réseau de charges fort et des difficultés à disperser les particules primaires dans un élastomère non-polaire [3]. En plus de cela, les fonctions silanols

adsorbent les agents de réticulations et réduisent ainsi le processus de vulcanisation. Cela conduit à l'utilisation d'un agent de couplage pour limiter ces problèmes et favoriser la création de liaisons covalentes charge/matrice [20].

Le succès de l'utilisation de la silice a eu lieu en deux étapes. Premièrement, dans les années 1970, S. Wolff a montré que le silane bis- (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) pouvait être utilisé comme agent de couplage pour améliorer les interactions charge/matrice [21]. Puis en 1991, Rauline a proposé l'utilisation simultanée d'une silice de précipitation, d'un élastomère particulier (copolymère de diène conjugué et d'un composé vinyle aromatique) ainsi que des conditions de mélangeage spécifiques afin de parvenir au renfort voulu du matériau [22].

L'intérêt de la silice comme charge renforçante a donc été démontré, avec comme propriété particulière de réduire l'hystérésis du composite. Les élastomères renforcés avec de la silice possèdent une combinaison unique de propriétés. Pour les pneus, la silice donne une résistance au roulement plus faible que le noir de carbone, pour une résistance à l'usure et une adhérence sur sol mouillé équivalents [16].

Encore une fois, les propriétés du caoutchouc ont été améliorées, plus précisément, elles ont été ajustées au besoin du produit.

Grâce aux avancées technologiques, les élastomères se sont imposés dans des domaines industriels de plus en plus nombreux. Jusqu'à aujourd'hui, la recherche est active afin d'améliorer ou d'ajuster les propriétés mécaniques des élastomères.

Dans le but de tirer avantage des deux principales charges simultanément, des élastomères hybrides noir de carbone/silice ont été reportés [16]. Pour un taux total de charge de 50 pce dans du caoutchouc naturel, les meilleures caractéristiques mécaniques globales sont atteintes avec 20 pce de silice et 30 pce de noir de carbone [16]. Par rapport à un matériau avec un seul type de charge, noir de carbone ou silice, l'utilisation de charges hybrides permet une diminution de la résistance au roulement, pour des caractéristiques mécaniques équivalentes.

Cette méthode ne permet pas d'obtenir un matériau anisotrope puisque les particules utilisées sont toujours de type sphérique. Cela ne permet pas d'obtenir des propriétés de type barrière obtenues avec des charges de morphologie lamellaire (lamelle d'argile ou feuille de graphène), et cela ne répond pas non plus à l'attente environnementale grandissante des industries.

Une autre voie possible, qui est largement étudiée aujourd'hui, est l'utilisation de nouvelles charges renforçantes.

## 1.2 Charges renforçantes anisotropes

Le facteur de forme d'une charge renforçante et le rapport entre sa longueur et sa largeur (ou son diamètre pour des charges de forme cylindrique). Les travaux sur les relations structure/propriétés des élastomères chargés, ont montré que la surface spécifique d'une charge renforçante (donc sa taille) était un des points clés de ses capacités de renfort. Il a également été montré que plus le facteur de forme de la charge était élevé, plus les effets de renfort sont importants [4, 23].

Depuis plus de deux décennies, les chercheurs s'orientent vers des charges avec au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Des particules de forme plane ou cylindrique ont principalement été étudiées. Les plus explorées dans la littérature sont les particules lamellaires d'argile et les oxydes de graphène pour les particules planes, et les sépiolites d'argile, les nanotubes de carbone et les nano-objets de cellulose pour les particules cylindriques. Ces charges ont généralement une surface spécifique très supérieure au noir de carbone et à la silice. Par exemple, des particules lamellaires d'argile complètement exfoliées peuvent avoir une surface spécifique de 700 $m^2 \cdot g^{-1}$ [4]. Du fait de leur géométrie anisotrope ces charges ont une capacité à s'orienter dans la direction d'élongation, ce qui contribue à augmenter leur potentiel de renfort, dans la direction d'orientation des charges, par rapport aux charges sphériques [24].

Dans la suite de ce document, ces particules sont classées en deux groupes : les charges planes, avec une dimension de l'ordre du nanomètre, et les charges cylindriques, avec deux dimensions de l'ordre du nanomètre.

Les principales charges, de forme cylindrique et plane, sont détaillées maintenant. Le critère de comparaison étudié ici est le comportement mécanique des matériaux. L'état de dispersion et les interactions charge/matrice sont également discutés. L'objectif est de détailler les relations structure/propriétés de ces matériaux.

### 1.2.1 Particules planes

Des particules planes, avec une dimension de l'ordre du nanomètre ont été étudiées pour le renfort des élastomères. Les plus répandues sont les feuilles de graphène ou les particules lamellaires d'argile.

#### Oxyde de graphène

Le graphène a été synthétisé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et al. à l'université de Manchester [25]. En 2010, Geim A. et Novoselov K. ont reçu le prix Nobel de physique pour leurs travaux sur la synthèse du graphène. Ce matériau a été décrit comme "*the most exciting materials discovery of the 21st century so far*" [26]. Le graphène intéresse les scientifiques et industriels de quasiment tous les domaines, de l'électronique, à la science des matériaux en passant par les systèmes de stockage d'énergie ou de détection de gaz [27].

Le graphène est formé d'une unique couche plane d'atomes de carbone, arrangés en nid d'abeilles, liés par des liaisons $sp^2$ [28]. L'empilement de ces couches forme le graphite. L'épaisseur du graphène, mesuré par AFM est d'environ 1 nm, ces dimensions latérales varient largement de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres.

Le module d'élasticité et la contrainte à la rupture du graphène, déterminés par AFM, sont respectivement de ∼1 TPa et 130 GPa [29]. La surface spécifique théorique<+, calculée à partir de la taille élémentaire+>, atteint la valeur spectaculaire de 2600 $m^2 \cdot g^{-1}$ [27], les valeurs mesurées expérimentalement varient entre 100 et 1000 $m^2 \cdot g^{-1}$. Cela est en partie dû au fait d'une exfoliation incomplète des feuilles de graphène [30].

Le graphène est considéré comme le parent de tous les matériaux à base de carbone graphitique, puisqu'il est possible, à partir du graphène qui est un matériau 2D, de former

des matériaux de toutes les autres dimensionnalités. En repliant le graphène, on obtient des fullerènes (0D), en le roulant des nanotubes (1D) et en empilant plusieurs couches, du graphite (3D). La figure 1.13 donne une idée de la formation de ces différents matériaux.

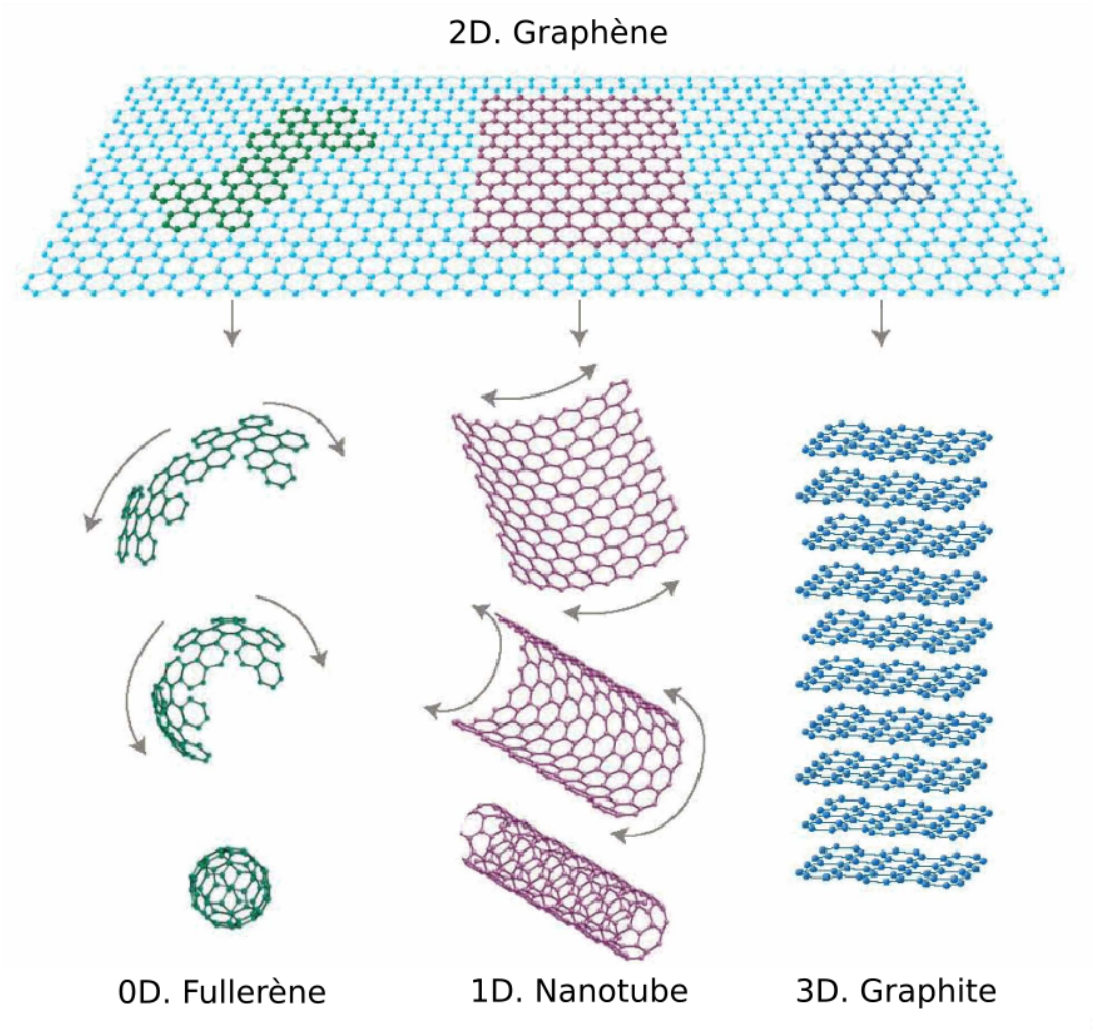



FIGURE 1.13 – Graphène, parent de toutes autres forme de carbone graphitique [31].

Il existe une grande variété de matériaux à base de graphène et leur appellation est quelques fois confuse. Pour éclaircir cela, certains auteurs ont proposé un guide de nomenclature [28, 32]. Comme illustrés sur la figure 1.14, les différents matériaux à base de graphène sont classés par trois propriétés fondamentales : le nombre de couches, la dimension latérale moyenne des couches et le ratio atomes de carbone : atomes d'oxygène (C/O).

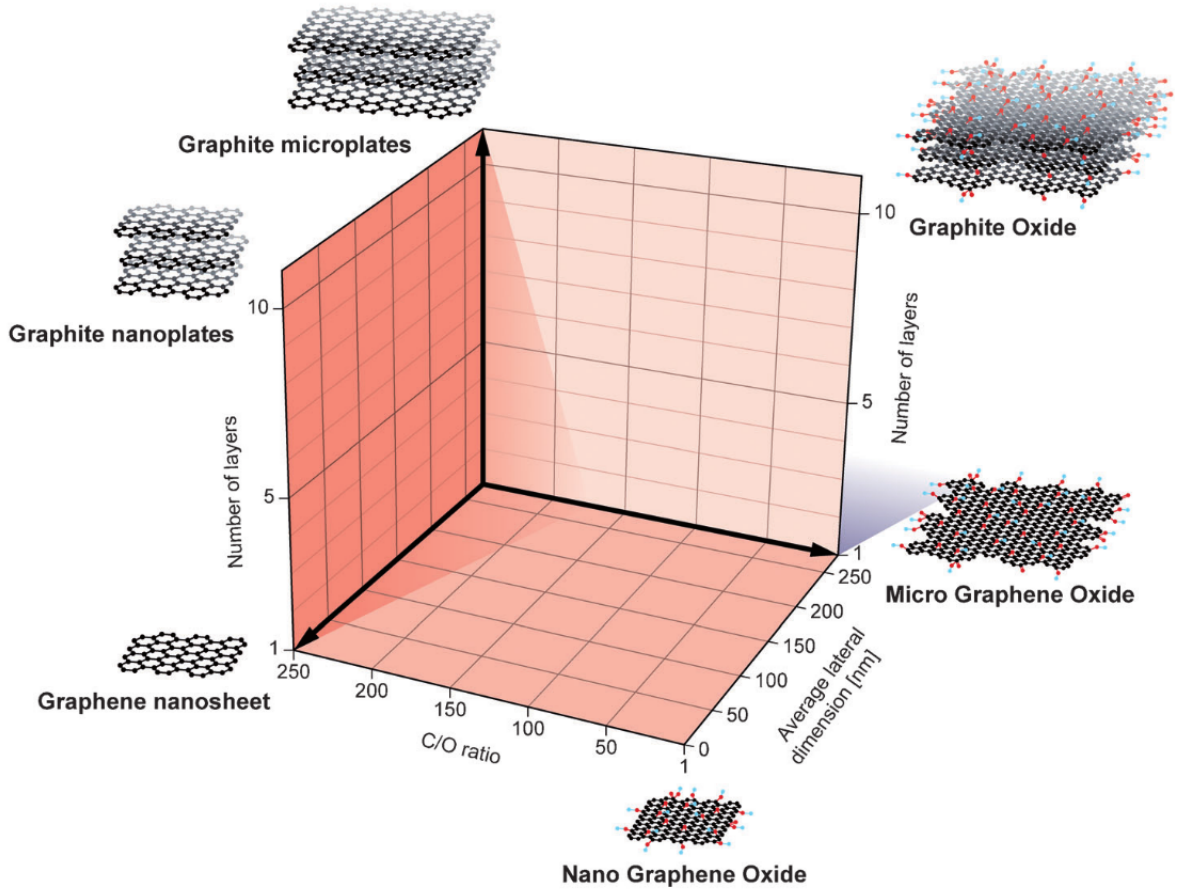



FIGURE 1.14 – Grille de classification des différents types de graphène en fonction de trois propriétés fondamentales : le nombre de couches de graphène, la dimension latérale, et le ratio atomes de carbone : atomes d'oxygène. Les différents matériaux représentés aux six coins de la figure représentent les cas idéaux, selon les dimensions latérales et le nombre de couches de graphène reportés dans la littérature [32]

L'oxyde de graphène (GO) est souvent utilisé comme charges renforçantes pour les matériaux élastomères [33–35]. Par rapport au graphène, l'épaisseur des feuilles d'oxyde de graphène est au moins deux fois plus importante. Les modifications chimiques dues à l'oxydation du graphène réduisent de moitié sa rigidité [36], et la présence de trous (défauts) à la place d'atomes de carbone accentue encore cette diminution de rigidité. Le module élastique d'oxyde de graphène est bien inférieur à celui du graphène (1 TPa), il a été déterminé par AFM entre 200 GPa et 250 GPa [37, 38]. La surface spécifique des oxydes de graphène a été mesurée entre 300 et 900 $m^2 \cdot g^{-1}$ [30]. La grande différence entre les oxydes de graphène et le graphène est l'activité de surface. Elle varie surtout avec le ratio atomique carbone : oxygène, et bien que la présence d'atomes d'oxygène apporte des défauts dans l'arrangement en nid d'abeilles des feuilles de graphène vierges, cela peut être bénéfique dans certains cas. Plusieurs auteurs rapportent de meilleurs résultats sur le renforcement d'une matrice PVA par des oxydes de graphène que par du graphène vierge [30]. Deux idées principales sont avancées, (i) les interactions charge/matrice sont plus importantes avec la présence de groupes comportant des oxygènes, (ii) les défauts apportés par les atomes d'oxygène rendent la surface des charges plus "rugueuse" et per-

met plus d'interactions physiques type adsorption avec les chaînes du polymère.Lors de

l'incorporation de graphène dans des élastomères, des taux de charges inférieurs à 5 wt.% sont généralement utilisés. Cela est probablement dû à la difficulté de disperser les charges dans la matrice. Un matériau chargé jusqu'à 16.7 vol.% a tout de même été reporté [39]. Les résultats d'essais de traction ont mis en évidence une faible élongation à rupture, ce qui peut indiquer une difficulté à disperser les charges. Cette hypothèse est confirmée par la présence d'agrégats d'épaisseur d'environ 100 nm constitués d'un empilement de particules de graphène, révélés par des clichés de microscopie électronique à transmission (MET).

Les matériaux reportés avec des taux de charges plus faibles (∼5 wt.%) montrent des qualités de renfort plus convaincantes, avec une élongation à rupture élevée, d'environ 400 % à 800 % de déformation, et quasiment constante en fonction du taux de charges, une rigidité initiale du matériau plus importante, ainsi qu'un raidissement des courbes aux grandes déformations.

Pour une matrice caoutchouc acrylonitrile-butadiène carboxylés (XNBR) par exemple, une importante augmentation des propriétés mécaniques a été observée avec seulement 1.9 vol % d'oxydes de graphène [34]. Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la figure 1.15. La contrainte à la rupture est 4.4 fois plus importante par rapport à la matrice pure, et le module élastique à 100 % et 300 % d'élongation est, respectivement, 2.9 et 6.7 fois plus important. Ces résultats sont attribués à la qualité de la dispersion des charges, celles-ci sont présentent sous forme de feuilles individuelles d'épaisseur entre 1 et 2 nm dans la matrice. Pour atteindre une telle dispersion, les charges ont d'abord été préparées par une méthode de Hummers [40] modifiée, qui a permis une exfoliation complète des oxydes de graphène dans l'eau, puis plusieurs méthodes de mélangeage successives ont été utilisées pour incorporer les charges dans la matrice.

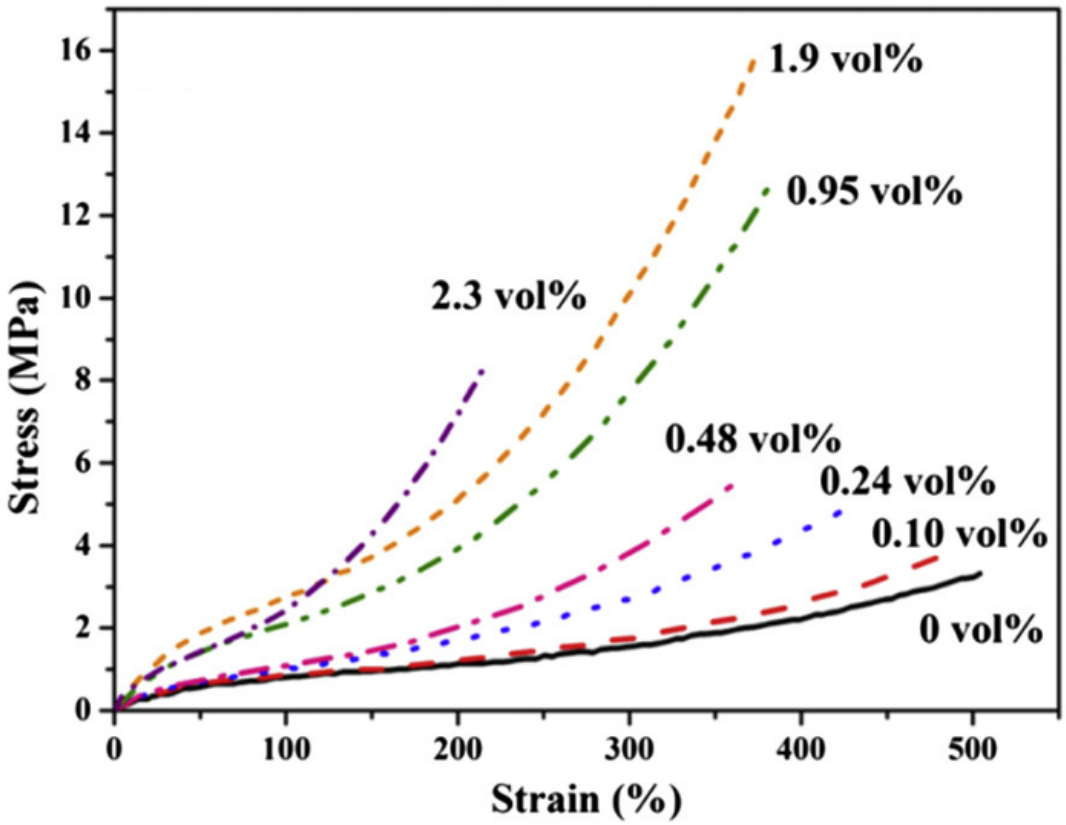



FIGURE 1.15 – Courbes représentatives de contrainte-déformation des nanocomposites GO/XNBR à différents taux de charges [34]

L'utilisation de cette même méthode de préparation des charges (Hummers) et de mélangeage a été reportée pour une matrice SBR. L'ajout de soufre greffé par croissance *in situ* à la surface des charges (S-GO) permettrait d'empêcher leur réagrégation lors de l'étape de vulcanisation et donc d'améliorer encore la dispersion [35]. Des clichés MET et des essais de diffraction de rayon-X (XRD) indiquent l'absence d'agrégats dans le nanocomposite chargé à un taux de 3 pce. Des essais d'analyse mécanique dynamique (DMA) ont montré une augmentation du module élastique pour le matériau avec les charges greffées (S-GO/SBR) de 16 % par rapport au matériau avec les charges non greffées (GO/SBR) et de 63 % par rapport à la matrice pure, ainsi qu'une réduction du facteur de perte ($\delta$). Cela indique que le greffage du soufre à la surface des charges améliore les interactions charge/matrice. Les essais de traction uniaxiale, présentés sur la figure 1.16, montrent une augmentation de l'élongation à rupture pour le matériau avec les charges greffées (S-GO), ainsi qu'un décalage du raidissement de la courbe vers de plus grandes déformations. L'augmentation de l'élongation à rupture indique une meilleure dispersion et le décalage du raidissement de la courbe suggère une diminution du phénomène d'amplification des déformations. Cela renforce l'idée de dispersion/distribution complète des charges dans la matrice.

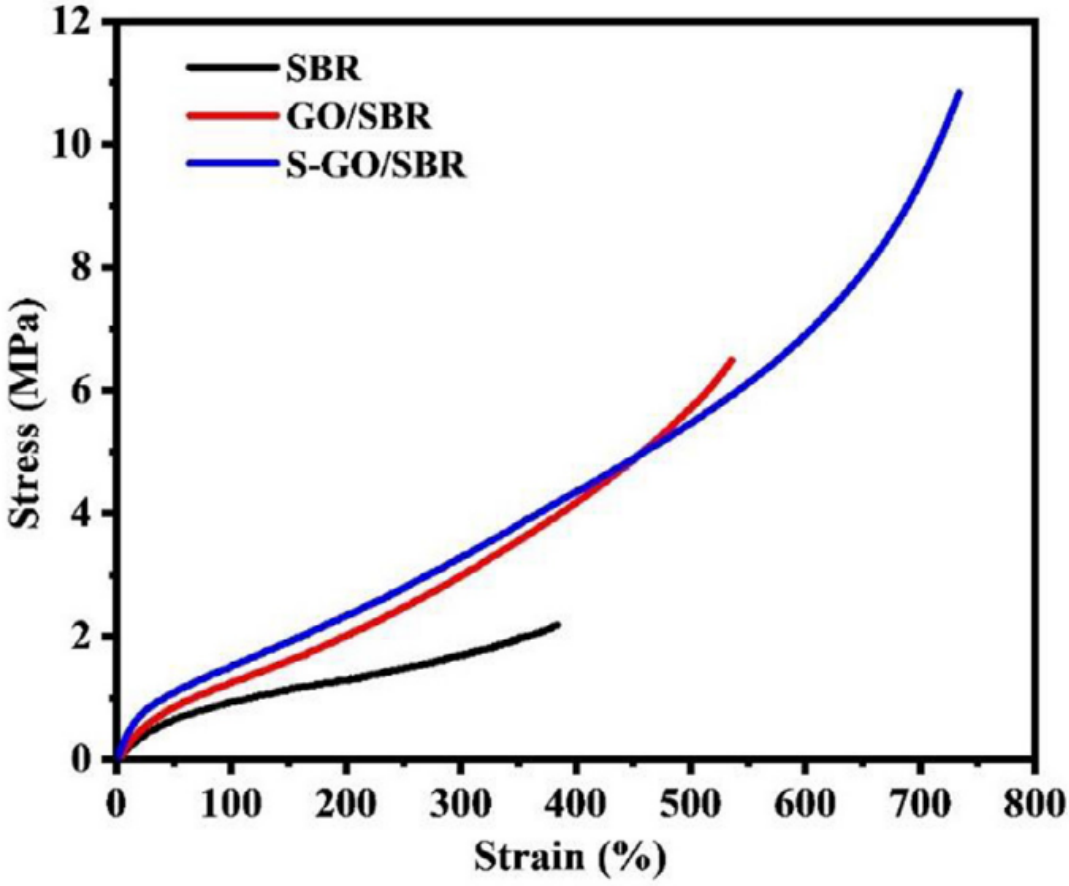



FIGURE 1.16 – Courbes contrainte-déformation des nanocomposites SBR à 3 pce de charges. [35]

Comme ses caractéristiques mécaniques et géométriques le laissaient présager, les particules à base de graphène ont un fort potentiel de renfort pour les élastomères. L'intérêt de l'incorporation de faibles taux de charge n'est plus à prouver, en revanche, l'utilisation de taux de charges comparables aux taux de charges usuels dans les élastomères (∼50 pce) n'a pas encore été démontrée. La dispersion des charges reste le point le plus délicat, même si la fonctionnalisation de la surface des charges, par du soufre par exemple, montre de bons résultats à faibles taux de charges (3 pce). Les travaux avec des taux de charges plus élevés rapportent soit la diminution des propriétés mécaniques au-delà d'un certain taux de charges (1.9 pce) [34], soit la formation d'un réseau percolant de charges, et de faibles interactions charge/matrice [39].

### Particules lamellaires d'argile

L'argile se forme naturellement par altération chimique de roches contenant des silicates. Les minéraux d'argile sont définis par leur composition chimique, l'arrangement des atomes et ions, et les forces qui les lient ensemble. Ils peuvent être de forme tubulaire, fibreuse ou lamellaire.

Les minéraux d'argile lamellaires sont formés d'un empilement de couches planes séparées par un espace inter-couche. Les ions qui composent les couches sont généralement

l'aluminium, le magnésium ou le fer. En fonction de l'arrangement de ces ions, différentes formes cristallines peuvent être observées, ainsi, les couches sont constituées soit d'unités tétraédriques, soit octaédriques [41].

La plupart des particules lamellaires d'argile sont composées d'une couche plane octaédrique prise en sandwich entre deux couches planes tétraédriques [42], comme représenté sur la figure 1.17.

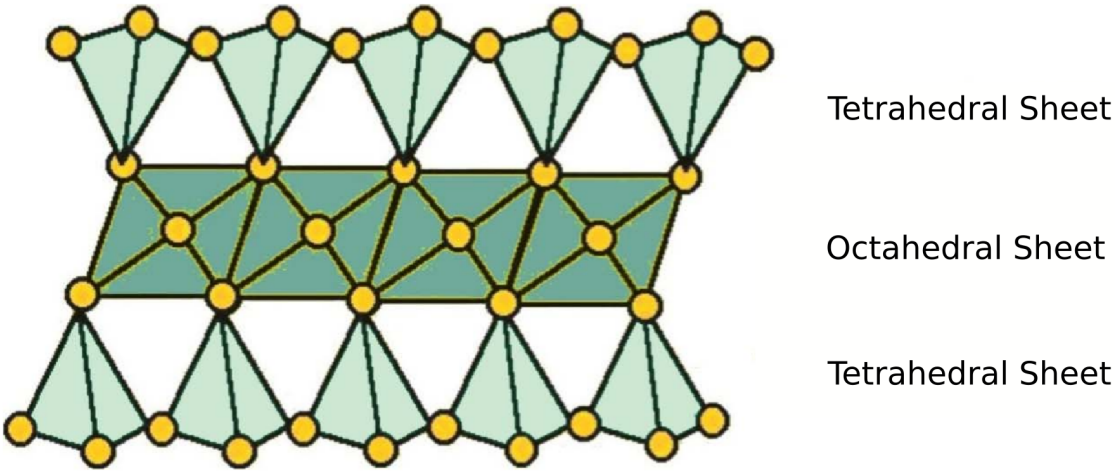



FIGURE 1.17 – Structure de silicate en couche 1:2 (illite) qui illustre les liaisons entre les couches [42].

Les unités élémentaires (une couche octaédrique et deux couches tétraédriques) des minéraux d'argile lamellaire couramment utilisés, ont une épaisseur d'environ 1 nm et une largeur qui varie de 30 nm à quelques microns ou plus [43].

La surface des minéraux d'argile lamellaires peut être divisée en deux parties. La surface extérieure, formée par les plans des couches extérieures ainsi que les contours des couches, et la surface inter-couche, formée par les plans des couches intérieures. Toutes ces surfaces peuvent être modifiées si l'accès est possible, soit par adsorption de nouveaux groupements, soit par échange d'ions, soit par la formation de liaisons covalentes avec de nouveaux groupements.

La surface spécifique varie entre 10 $m^2 \cdot g^{-1}$ et 700 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour les kaolinites et les smectites, respectivement. Ces deux types de minéraux d'argile lamellaires sont considérés comme les deux cas extrêmes de ce type d'argile [44].

Le module d'Young des minéraux d'argile varie entre 10 GPa et 60 GPa. Le grand nombre de différents minéraux d'argile et les difficultés pour mesurer ses propriétés mécaniques font qu'il n'y a pas de consensus précis sur ces valeurs à ce jour [44].

Dans les élastomères, les particules d'argiles ont d'abord été utilisées comme charges non renforçantes, afin d'augmenter leur volume et de la même manière diminuer leur coût. La cause des faibles effets de renfort était la taille trop importante des particules. Cela a changé lorsque des chercheurs ont réussi à intercaler les chaînes de polymère entre les couches des minéraux d'argile lamellaires. Les propriétés mécaniques ont largement été améliorées, mais également les propriétés thermiques et barrières [45].

Les couches peuvent également être séparées les unes des autres par délamination ou exfoliation. Le procédé d'exfoliation consiste à séparer les couches des particules soit en particules plus petites avec un faible nombre de couches, lorsque le procédé est incomplet, soit en particules individuelles d'une seule couche, lorsque le procédé est complet. Dans le cas du renfort d'élastomères, l'exfoliation permet d'augmenter la surface spécifique des particules et donc la surface disponible pour créer des liaisons avec la matrice.

Il existe en pratique trois types de composites formés à partir de minéraux d'argile lamellaires, comme présentés sur la figure 1.18, (a) les composites conventionnels avec des particules lamellaires non séparées, (b) les composites intercalés et (c) les composites totalement exfoliés.

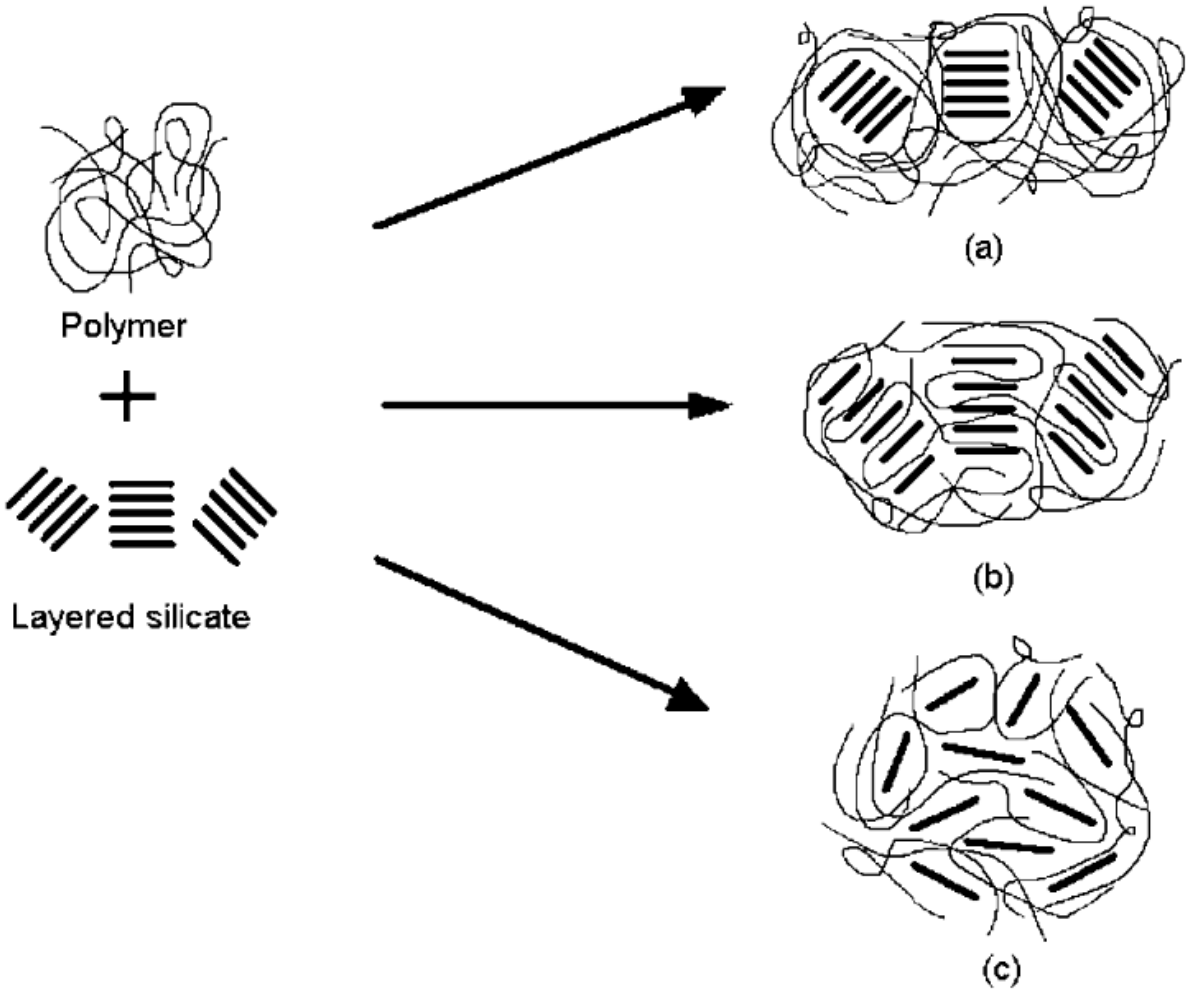



FIGURE 1.18 – Particules lamellaire d'argile dans (a) des composites conventionnels, (b) des nanocomposites intercalés et (c) des nanocomposites totalement exfoliés. [45]

Parmi les minéraux d'argile lamellaires, les Layered Double Hydroxyl (LDH) ont largement été étudiées. Les LDHs, souvent appelés "anionic clays", possèdent une couche extérieure positivement chargée par la présence d'hydroxydes métalliques et une couche intérieure négativement chargée pour contrebalancer les charges. Leur structure est représentée sur la figure 1.19.

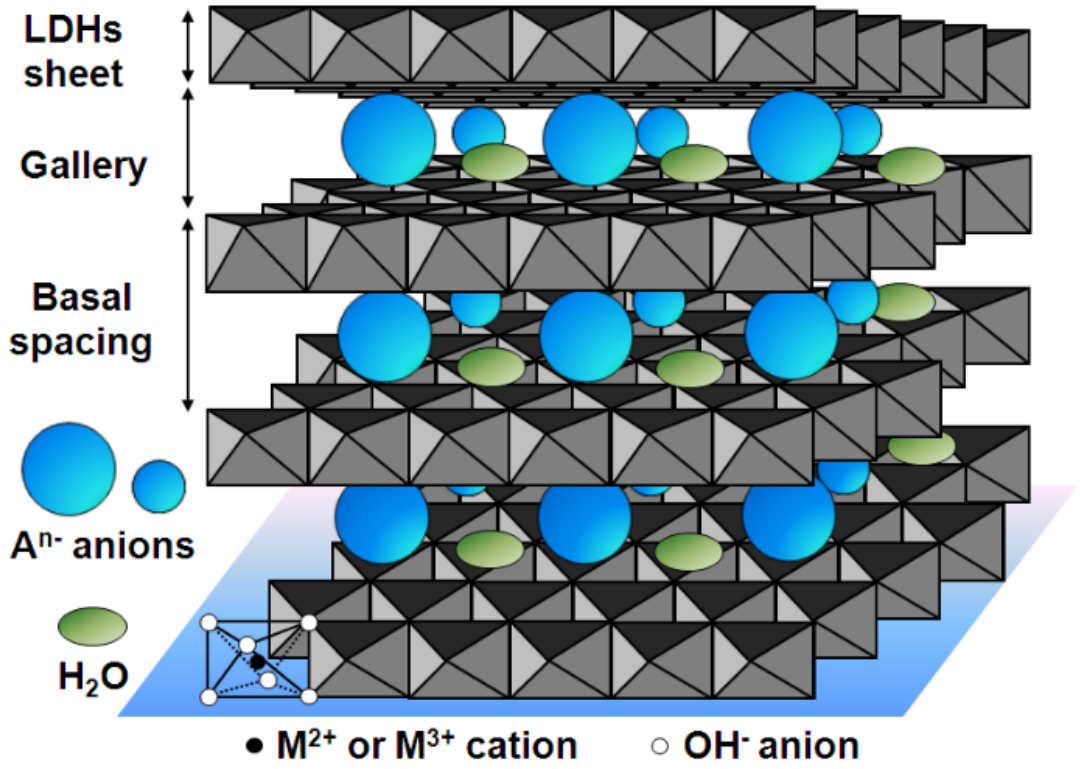


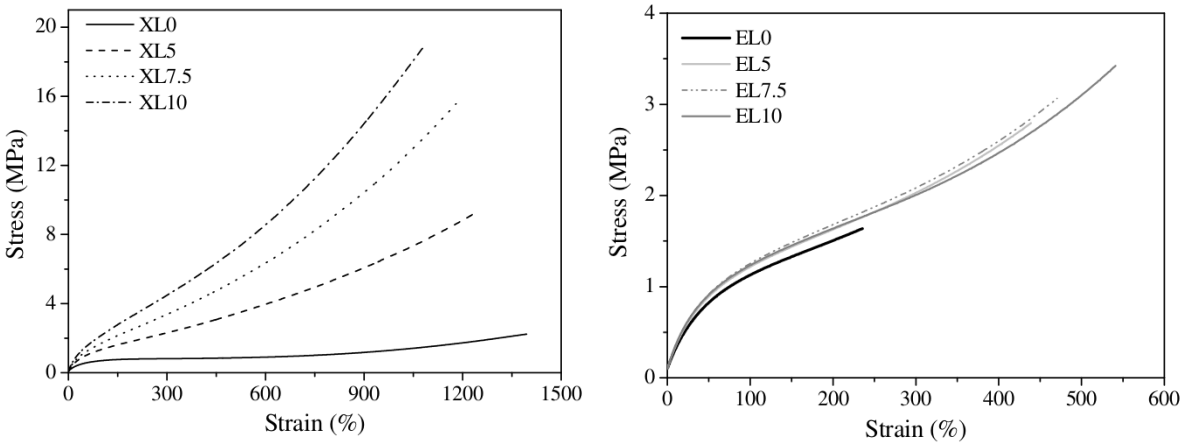

FIGURE 1.19 – Représentation schématique d'une structure de Layered Double Hydroxyl (LDH) [46].

La surface spécifique des LDHs est en général inférieure à 100 $m^2 \cdot g^{-1}$. Les LDHs possèdent également une densité de charges inter-couche plus élevée (2-5 meq/g) [47], ce qui entraine de fortes forces électrostatiques entre les couches et les anions (molécules entre les couches), et donc rend l'exfoliation des couches plus difficile que pour d'autres particules d'argile.

Dans le cas de renfort d'une matrice XNBR et Éthylène Propylène Diène Monomère (EPDM) [48], un agent de recouvrement, le decane sufonate, permet tout de même d'augmenter la distance inter-couche des LDHs. Il permet également de rendre les LDHs hydrophobes. De cette manière, il est possible d'obtenir certaines particules LDHs totalement exfoliées dans l'élastomère, même si certaines particules avec un faible nombre de couches, et quelques agrégats persistent.

Pour une matrice XNBR, une majorité de particules totalement exfoliées et avec un faible nombre de couches sont observées, alors que pour une matrice EPDM, la plupart des particules sont à faible nombre de couches ou légèrement agrégées. Il est important de noter que ces deux matrices ont une polarité et des groupes fonctionnels très différents.

Dans le cas de la matrice XNBR, cela conduit à de forts effets renforçants, illustrés sur la figure 1.20a. Ces bons résultats sont expliqués par de bonnes interactions entre la matrice polaire et les charges ioniques. Les résultats sont différents pour la matrice EPDM non-polaire. Les charges ne sont plus dispersées de façon homogène, mais se regroupent en petits agrégats de l'ordre du micromètre. Les interactions charge/matrice sont faibles. Les effets de renforts sont quasiment inexistants, à part une augmentation de l'élongation à rupture (∼2 fois la matrice pure)(figure 1.20b).




(a) XNBR/LDH. (b) EPDM/LDH.

FIGURE 1.20 – Courbes de contrainte-déformation [48].

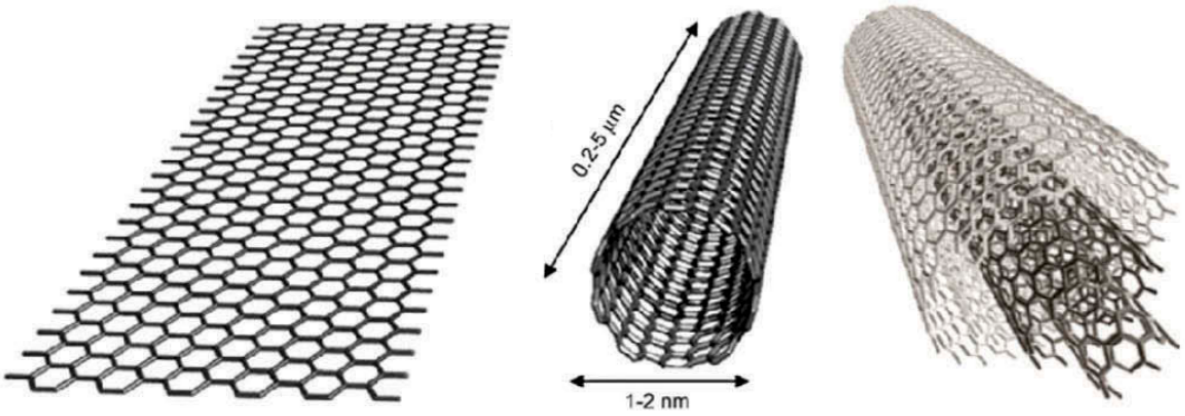
Le raidissement des courbes sur la figure 1.20a, est également expliqué par l'orientation des LDHs dans la direction d'élongation lors de l'essai. À grandes déformations, l'orientation des particules lamellaires d'argile induite par l'élongation est clairement démontrée par les profils anisotropes d'essais de diffraction de neutrons [49]. L'anisotropie augmente avec l'élongation et le taux de particules d'argile. Aucun autre changement de la morphologie des charges n'est observé, ce qui indique que l'orientation des charges participe à l'augmentation des propriétés mécaniques aux grandes déformations lors d'essais de traction uniaxiale.

### 1.2.2 Particule cylindriques

#### Nanotubes de carbone

Différents types de nanotube de carbone sont représentés sur la figure 1.21. Les nanotubes de carbone sont principalement de deux types, les Single-Walled Carbon NanoTubes (SWCNT) et les Multi-Walled Carbon NanoTubes (MWCNT). Les SWCNTs consistent en une unique feuille de graphène (figure 1.21a) repliée sur elle-même pour former un cylindre (figure 1.21b), alors que les MWCNTs consistent en plusieurs SWCNTs de différents diamètres, organisés de manière concentrique autour de leur axe comme représenté sur la figure 1.21c. La figure 1.21 ne représente qu'une petite partie de la longueur des nano-tubes, la représentation de cylindres droits n'est pas correcte si on observe les CNTs sur toute leur longueur, ce sont en réalité, des objets assez tortueux (figure 1.22a).

Ces particules ont des propriétés mécaniques hors du commun. Le module d'Young dans la direction axiale d'un SWCNT est estimé à 640 GPa [50] et leur contrainte à la rupture à 30 GPa [51].

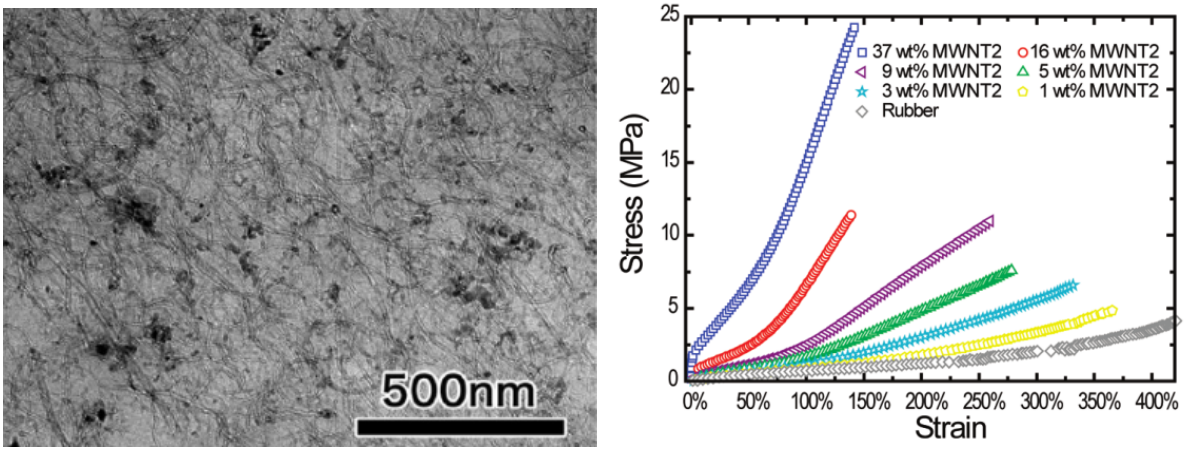



(a) feuille de graphène. (b) single-walled (SWCNT). (c) multi-walled (MWCNT).

FIGURE 1.21 – Structure des différents nanotubes de carbone [52].

Pour tirer parti au maximum des caractéristiques des CNTs, un bon état de dispersion des charges dans la matrice est indispensable. À notre connaissance, aucun travail ne rapporte une dispersion uniforme de CNTs élémentaires dans un élastomère. Les CNTs se regroupent systématiquement sous forme de paquet, à cause de forces de Van der Walls entre les nanotubes, même à faible taux de charges (∼10 wt.%) [53, 54].

Grâce à un protocole de mélangeage en phase solide à deux étapes [55], des MWCNTs de diamètre moyen de 15 nm et de longueur entre 10 et 20 $\mu$m (facteur de forme ∼1000), ont été incorporés dans une matrice de caoutchouc naturel, jusqu'à un taux de charges de 37 wt.% [56]. Une dispersion plutôt homogène des MWCNTs est reportée grâce à des clichés MET, présentés sur la figure 1.22a, même si la présence de quelques agrégats est visible dès 5 wt.%. La réduction de l'élongation à rupture en fonction de la hausse du taux de charges est la conséquence de la présence de ces agrégats. Une augmentation de la rigidité du matériau est observée surtout pour des taux de charges supérieurs à de 9 wt.%. L'augmentation rapide des caractéristiques mécaniques est corrélée avec la diminution de la résistivité du matériau, ce qui indique la formation d'un réseau percolant de charges.




(a) Images MET du matériau composite NR/MWCNT 16 wt.%.

(b) Courbes contrainte-déformation lors d'essais de traction uniaxiale.

FIGURE 1.22 – Caractérisation au microscope et comportement mécanique du matériau caoutchouc naturel renforcé par des MWCNTs [56]

Ces résultats montrent que l'incorporation d'un taux de charges très élevé, équivalent aux taux de charges courants dans l'industrie pour du noir de carbone ou de la silice, est possible. Une vigilance particulière doit être portée sur la dispersion des charges.

### Sépiolite d'argile

Les sépiolites d'argile font partie de la famille des phyllosilicates 2:1, des minéraux du groupe des silicates construits par empilement de couches tétraédriques. Les sépiolites sont formées de bandes structurelles, elles-mêmes constituées d'une bande de magnésium oxide/hydroxide octaédrique prise en sandwich entre deux bandes de silice tétraédrique, comme schématisé sur la figure 1.23. Plusieurs bandes structurelles sont regroupées en alternance pour former un cristal poreux. Les dimensions de ce cristal sont typiquement de 40 à 150 nm de section et de 1 à 10 $\mu$m de longueur [57]. Les cristaux se regroupent en paquet avec une forme de tige visible sur des clichés MET présentés sur la figure 1.24.

Les caractéristiques des sépiolites peuvent varier largement en fonction de leur provenance. Leur surface spécifique a été mesurée de ∼75 à ∼400 $m^2 \cdot g^{-1}$, leur porosité, et leur forme varie de très rectiligne (figure 1.24a) à fortement courbée (figure 1.24b) [58]. Un comportement différent peut être attendu pour des matériaux renforcés avec des sépiolites de provenance différente.

De manière comparable à la silice, une grande quantité de groupes silanols (Si-OH) à la surface extérieure des sépiolites les rend hydrophiles, et donc incompatibles avec les polymères non-polaires. Ces groupes silanols sont cependant facilement accessibles pour le greffage d'un agent de couplage [59].

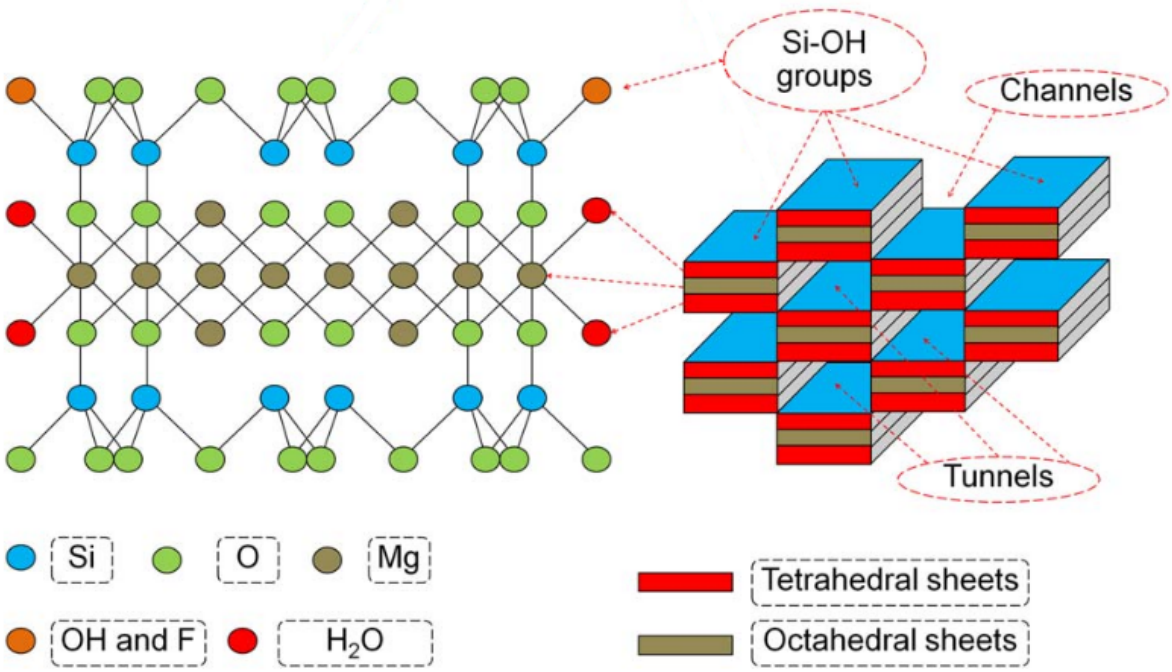
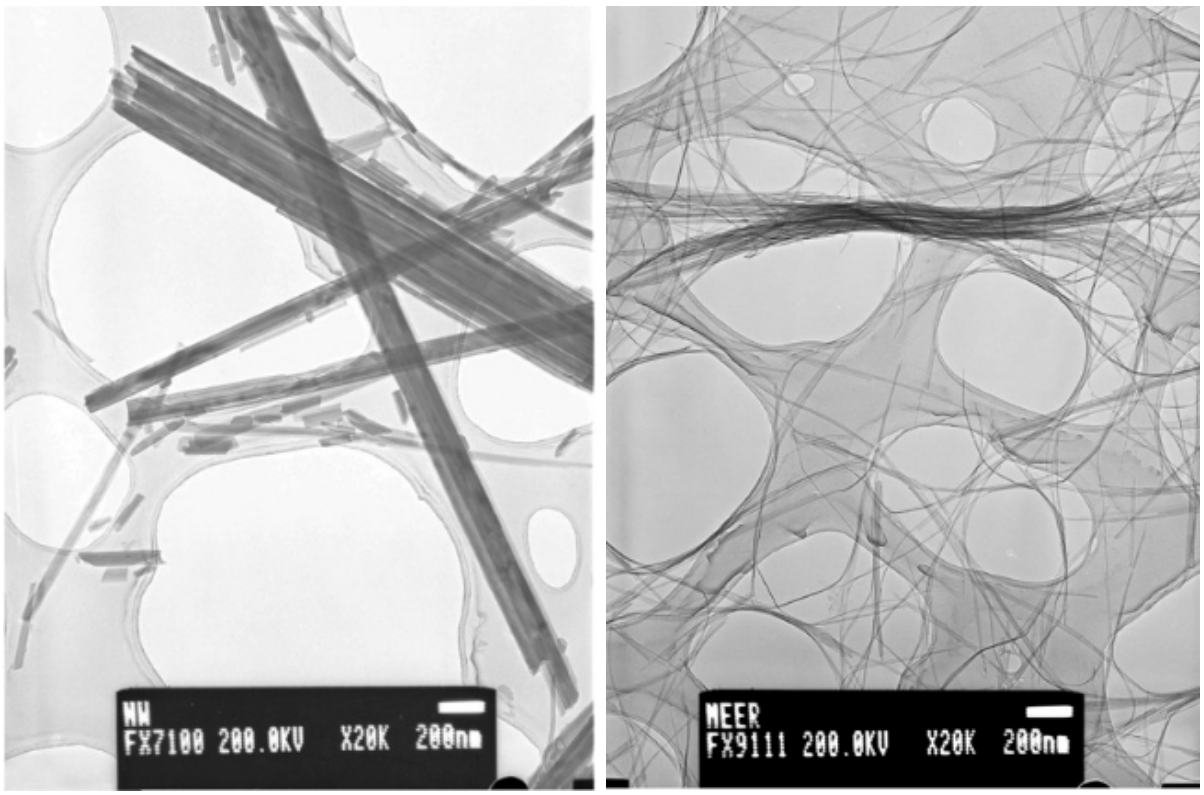



FIGURE 1.23 – Structure et forme des sépiolites d'argile [60].




(a) MER (Eiskisehir, Turkey). (b) VAL (Vallecas, Spain)

FIGURE 1.24 – Images MET de paquets de sépiolite de différentes provenances. La largeur de la fibre unitaire est similaire et ne dépend pas de la longueur des sépiolites [58].

Dans le but d'améliorer la dispersion finale des charges dans le matériau, un procédé de micronisation existe pour casser les agrégats avant de les incorporer dans une matrice élastomère [61]. La compagnie Tolsa utilise un procédé breveté de purification physico-chimique, de micronisation et de modification chimique de leur surface afin d'améliorer la dispersion et les interactions avec des matrices polymères non-polaires.

La figure 1.25 présente les courbes contrainte-déformation pour un caoutchouc naturel renforcé par de la silice ou des sépiolites. 5 pce de sépiolite renforcent plus efficacement l'élastomère que 8 pce de silice [24]. Une dispersion de sépiolites individuelles a été observée sur un cliché MET. Par rapport au matériau non chargé et au matériau chargé avec de la silice, le matériau chargé avec les sépiolites a une contrainte à la rupture plus de deux fois supérieure, une élongation à rupture identique, et une contrainte supérieure à déformation équivalente. De plus, un raidissement de la courbe en fonction de la déformation est constaté. Le renfort est attribué à la bonne dispersion des charges et aux bonnes interactions charge/matrice, mais également au facteur de forme élevé des charges ($\sim$30) et à une capacité à s'orienter dans la direction de traction au cours de la déformation.

Un phénomène de cristallisation sous déformation se produit dans certains élastomères comme le caoutchouc naturel par exemple [62]. Lors d'une sollicitation mécanique, les portions de chaines macromoléculaires entre deux points de réticulations s'alignent progressivement vers la direction de traction, jusqu'à former des cristallites à partir d'une certaine élongation.

Bien que l'orientation des charges n'ait pas été mesurée, l'orientation des chaînes de l'élastomère a été mesurée par biréfringence au cours de la déformation. Les chaînes sont plus orientées pour le matériau renforcé avec les sépiolites qu'avec les particules sphériques (silice) [63]. L'orientation des charges cylindriques au cours de la déformation, induit une orientation des chaînes macromoléculaires de la matrice et amplifie le phénomène de cristallisation de l'élastomère.

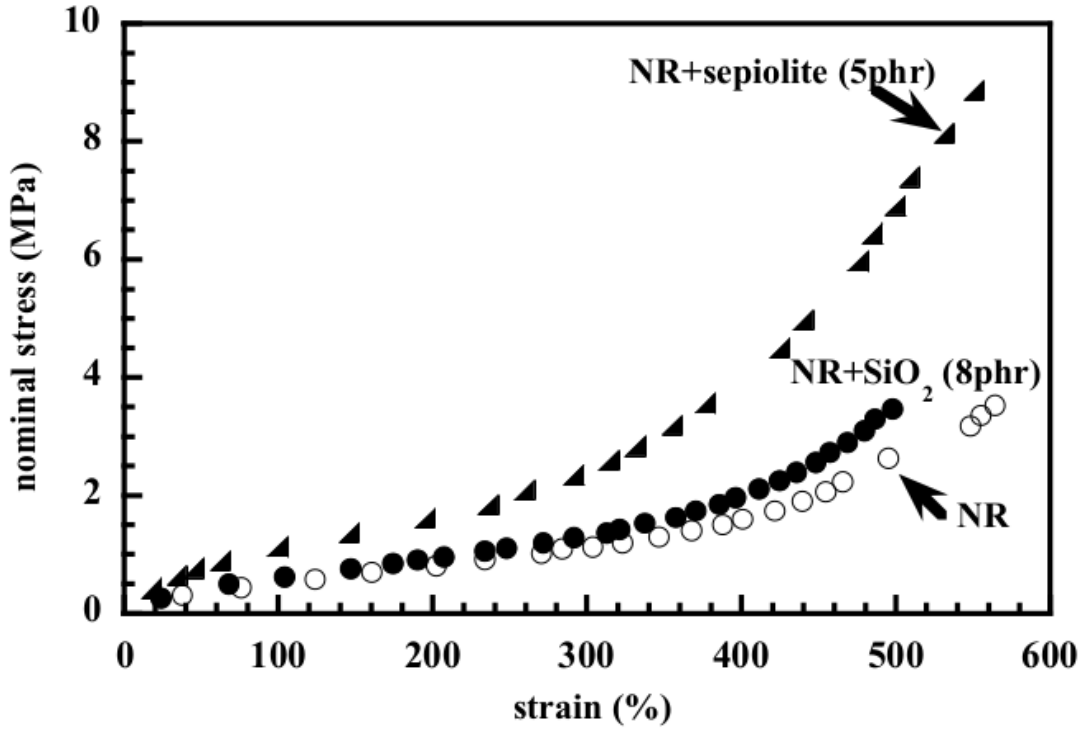



FIGURE 1.25 – Courbe contrainte-déformation d'un matériau NR non chargé, NR/sepiolite (5pce) et NR/silica (8pce) [24].

Afin de faciliter l'utilisation des sépiolites d'argile dans un cadre industriel, l'étape de modification de surface peut être réalisée en même temps que le mélangeage des sépiolites avec l'élastomère. Les résultats mécaniques sont identiques au matériau avec des sépiolites modifiées préalablement, lors d'une étape indépendante [64].

Pourquoi les sépiolites d'argile ne sont pas plus utilisées pour renforcer les élastomères dans l'industrie aujourd'hui ?

Premièrement, tous les travaux sur les élastomères renforcés avec des sépiolites d'argile ne rapportent pas systématiquement de bons résultats. Même avec un agent de couplage, il arrive que les interactions charge/matrice ne soient pas suffisamment fortes pour apporter des effets significatifs [65]. Ensuite, les difficultés pour disperser complètement les charges dans la matrice sont bien réelles et dans le cas de la présence d'agrégats une diminution de l'élongation à rupture est observée. Enfin, l'ajout de taux de charges élevé tout en conservant un état de dispersion acceptable est une difficulté supplémentaire pour des besoins industriels. Il a été montré que les sépiolites renforçaient mieux un caoutchouc naturel que de la silice à taux de charge équivalent (5 pce) [63], mais cela n'a pas encore été reporté pour des taux de charges usuellement utilisés dans l'industrie (∼50 pce).

### Nano objets de cellulose

Parmi les nombreuses charges étudiées pour le renforcement des élastomères, et le remplacement des charges classiques comme le noir de carbone ou la silice, les nano objets de cellulose ont des caractéristiques intéressantes.

La cellulose est une macromolécule de la famille des polysaccharides, composée de la répétition de l'unité D-glucose liée $\beta$ 1-4 comme schématisé sur la figure 1.26. La cellulose est un matériau biosourcé et biodégradable, c'est le polymère le plus abondant de la biomasse. Les parois de certaines plantes contiennent de la cellulose (chanvre, lin, coton), mais aussi quelques animaux (tuniciers) ou bactéries (acetobacter xilynium) [19].

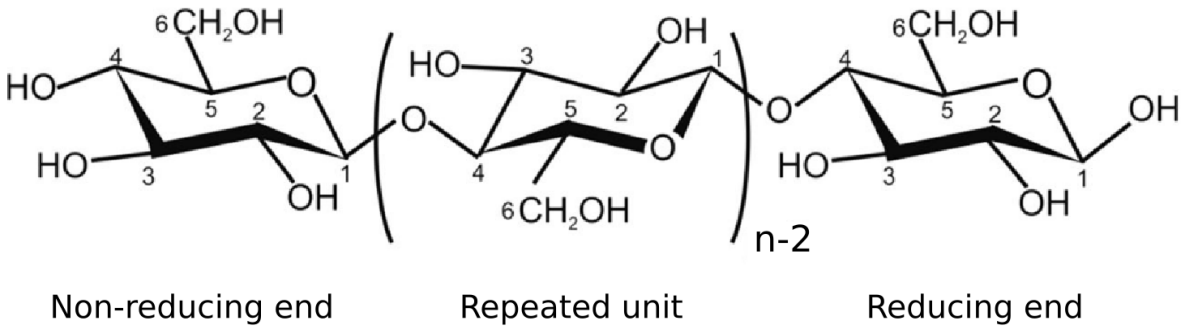



FIGURE 1.26 – Représentation de la structure moléculaire de la cellulose [66].

La figure 1.27 présente l'organisation de la cellulose à différentes échelles, des fibres composant la paroi végétale aux nano objets. Les fibres de cellulose provenant de pâte de bois ont une longueur d'environ 1 à 3 mm et un diamètre de 10 à 50 micromètres [67]. Ces fibres sont elles-mêmes composées d'objets plus petits à partir desquels il est possible d'obtenir des microfibrilles de cellulose (MFC) et des nanocristaux de cellulose (CNC).

Les MFCs peuvent être obtenues à partir d'un traitement mécanique des fibres. Leur diamètre est de l'ordre de 15 nm et leur longueur est souvent difficile à caractériser à cause de leur longue structure enchevêtrée en forme de "spaghetti", leur facteur de forme est considéré supérieur à 50 [67]. Les MFCs sont formées majoritairement de parties cristallines mais aussi de quelques parties amorphes.

Les CNCs sont obtenus grâce à un traitement à l'acide des MFCs. Ce traitement a pour but de supprimer les parties amorphes. Contrairement aux MFCs, les CNCs sont quasiment constitués uniquement de parties cristallines. Leur diamètre est également de l'ordre de 15 nm, mais leur longueur est "seulement" de l'ordre de quelques centaines de nanomètres [68].

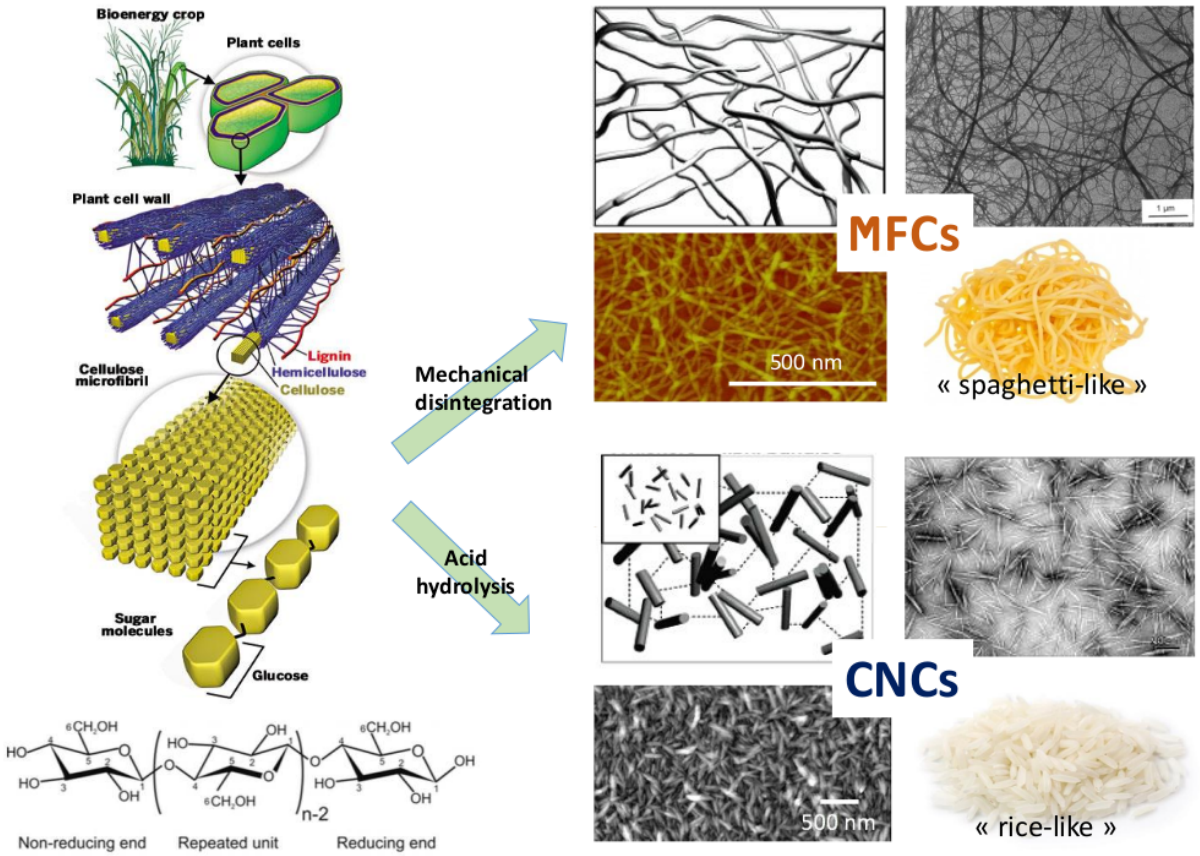



FIGURE 1.27 – Origine et traitement de la cellulose provenant de parois végétales. Figure adaptée de [69] et [70].

Le module d'Young des MFCs a été mesuré entre 115 et 220 GPa dans la direction axiale des fibres [71–73], et proche de 15 GPa dans la direction perpendiculaire [72]. La surface spécifique de MFCs, sous forme d'aérogel, peut varier entre 13 $m^2 \cdot g^{-1}$ et 100 $m^2 \cdot g^{-1}$, en utilisant respectivement, une suspension aqueuse ou un solvant [74].

Il est connu que les objets à base de cellulose sont fortement hydrophiles. Cela est dû à la présence de nombreux groupements hydroxyles à leur surface. Pour cette même raison, les nano objets de cellulose ont tendance à s'agglomérer. Il est donc difficile d'obtenir une dispersion homogène dans des matrices hydrophobes [75].

L'avantage des nombreux groupements hydroxyles à la surface des charges est la possibilité de greffer d'autres groupements afin de modifier leur fonction. Pour le renfort d'élastomères, un agent de couplage est souvent utilisé pour créer des liaisons covalentes entre les charges et la matrice.

À notre connaissance, le premier matériau composite contenant des objets cellulosiques de diamètre nanométrique, inférieur à 100 nm, dispersés de manière homogène dans une matrice polymère par séchage de suspension de latex à base de styrène et d'acrylate de butyle, a été reporté par Favier et al. [76]. Une augmentation du module de cisaillement a été observée de 1 MPa à 100 MPa pour un matériau avec 6 wt.% de charges, à une température de 50 °C au-dessus de la Tg du matériau. Cette amélioration peu commune a été expliquée par de fortes liaisons charge/charge, et la formation d'un réseau percolant. Aucune caractérisation à grandes déformations n'a été reportée.

L'incorporation de faibles taux de charges de CNC (1 wt.%) dans une matrice polyuréthane (PU) peut donner des résultats inintéressants puisque le faible taux de charges ne permet pas la formation d'un réseau percolant. La figure 1.28 présente les courbes contrainte-déformation des matériaux PU/CNC avec différents taux de charges de 0,5 à 5 wt.%. Une augmentation du module élastique aux faibles déformations est observée, ainsi qu'une augmentation simultanée de la contrainte à la rupture et de l'élongation à rupture, par un facteur 8 et 1.3 respectivement [77]. Une diminution des effets de renfort est observée pour le matériau avec 5 wt.% de charges. Cette diminution est attribuée soit à la formation d'un réseau percolant, soit à une dispersion moins bonne des charges dans le matériau.

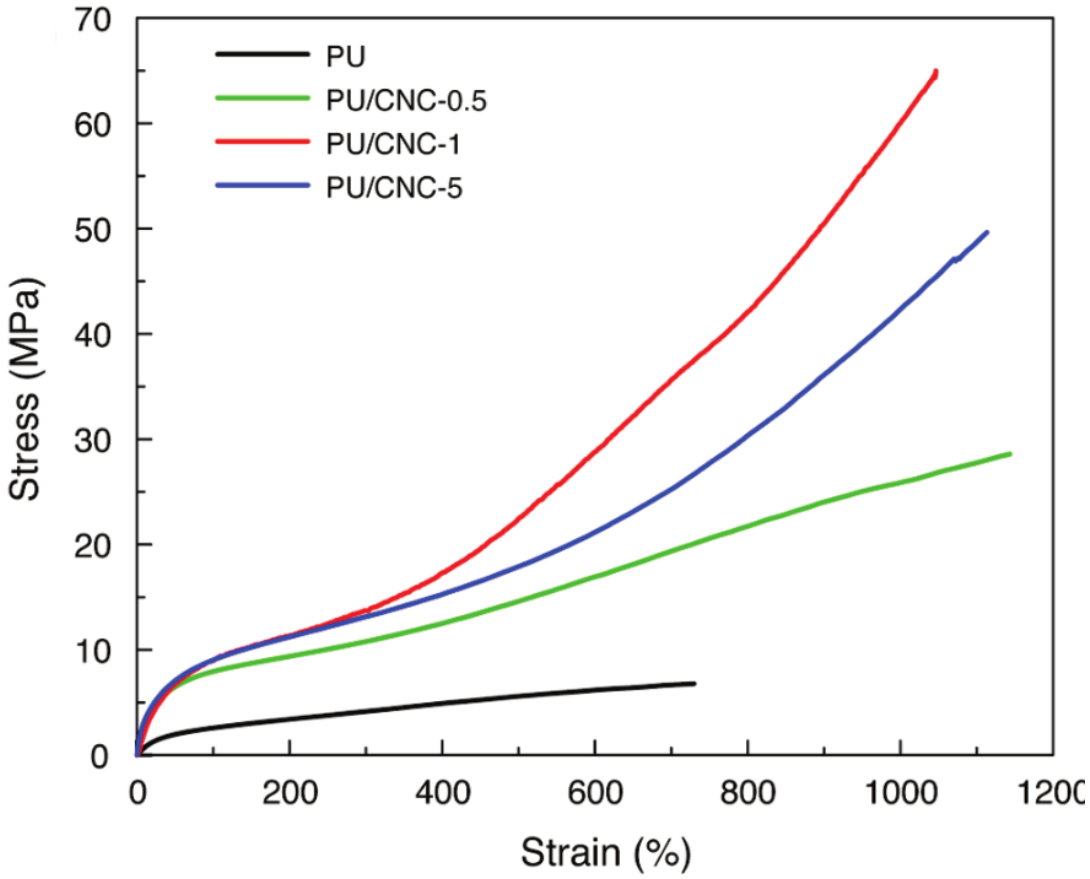



FIGURE 1.28 – Courbes de contrainte-déformation des composites PU/CNC [77].

Ce même phénomène de diminution des effets de renfort, au-delà d'un certain taux de charges (∼1 wt.%), a également été reporté pour une matrice PU chargée avec des MFCs [78], où l'agrégation des charges est la principale hypothèse avancée.

Les CNC d'origine bactérienne sont connues pour posséder une surface spécifique et un module d'Young plus élevés que les CNCs d'origine végétale [79] ou animale. Certains auteurs ont essayé de tirer avantage de ces propriétés encore meilleures.

De bons résultats ont été obtenus sur un matériau SBR renforcé par seulement 2,5 pce de nanocristaux de cellulose bactérienne (BCW), avec une augmentation simultanée du module d'Young à faible déformation, de l'élongation à rupture et un raidissement de

la courbe contrainte-déformation à grandes déformations [78]. Les courbes d'essais mécaniques sont présentées sur la figure 1.29 pour les différents taux de charges employés. Une diminution des propriétés de renfort, à partir d'un certain taux de charges, est à nouveau observée. Ce taux de charges (2,5 pce) correspond au seuil de percolation calculé. Cela ne semble pas être l'hypothèse la plus probable puisque la formation d'un tel réseau induit une forte augmentation du module à faibles déformations, ce qui n'est pas observé sur les courbes expérimentales pour des taux de charges supérieurs au seuil de percolation (figure 1.29). La formation d'agrégats à partir d'un certain taux de charge pourrait expliquer la diminution des propriétés mécaniques à faibles et grandes déformations des échantillons avec un taux de charge supérieur à 2,5 pce.

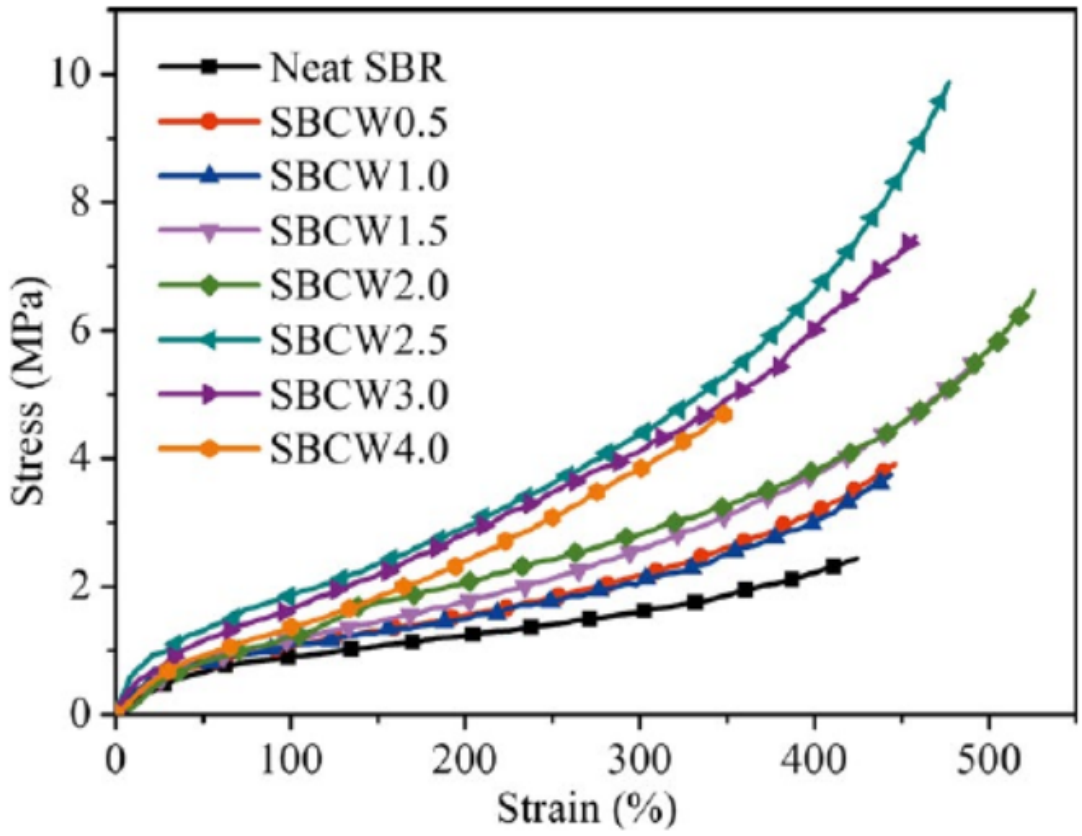
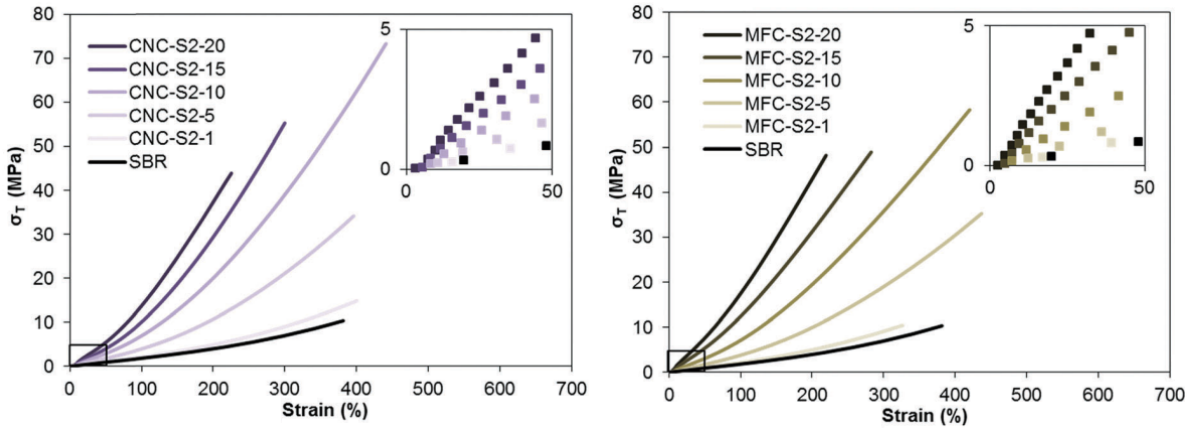



FIGURE 1.29 – Courbes de contrainte-déformation des matériaux SBR/BCW [79].

D'autres approches ont été d'utiliser des méthodes, des matrices et des taux de charges, généralement employées dans l'industrie des élastomères. Fumagalli et al. [68] ont récemment démontré la faisabilité du renfort de SBR avec des CNCs ou des MFCs par les méthodes les plus largement utilisées dans l'industrie. Un protocole de greffage en phase gaz d'un agent de couplage (3,3' - dithiopropionic acid chloride (DTACl)) a été proposé afin de permettre la formation de liaisons fortes charge/matrice [74]. Cette méthode est adaptable à une échelle industrielle. Des taux de charges jusqu'à 20 vol % ont été incorporés dans la matrice. Des clichés MET ont permis de montrer une dispersion de particules isolées ainsi que des particules plus ou moins agrégées dans le matériau. Le renfort du matériau par les CNCs ou MFCs est démontré jusqu'à un taux de charges de 20 vol % (figure 1.30), même si au delà de 10 vol.% une diminution de la déformation à rupture est

observée.




(a) SBR/CNC de 0 vol.% à 20 vol.% de charges (b) SBR/MFC de 0 vol.% à 20 vol.% de charges

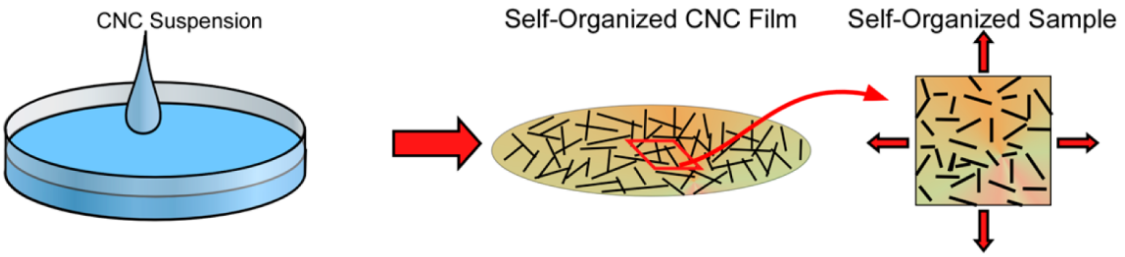
FIGURE 1.30 – Comparaison du comportement mécanique en traction pour les matériaux SBR/CNC et SBR/MFC [68].

Cette partie sur l'utilisation de nano objets de cellulose a permis de montrer qu'une dispersion homogène de CNC pouvait améliorer le module élastique d'un matériau composite, bien que la formation d'un réseau percolant ne permette pas au matériau de subir de grandes déformations. Des effets de renforts aux grandes déformations ont été obtenus grâce à l'incorporation de CNC dans des élastomère par des procédés utilisés en laboratoire, pour des faibles taux de charges (∼2 %). L'utilisation de procédés de fabrication industriels a permis d'incorporer des CNC et MFC dans une matrice SBR jusqu'à un taux de charge élevé de 20 vol.%. Les interactions charge/matrice, améliorées grâce au greffage d'un agent de couplage, ont apporté un effet de renfort jusqu'à 20 vol.%, bien qu'une diminution de la contrainte à rupture et la déformation à rupture ait été observée à partir de 10 vol.%.

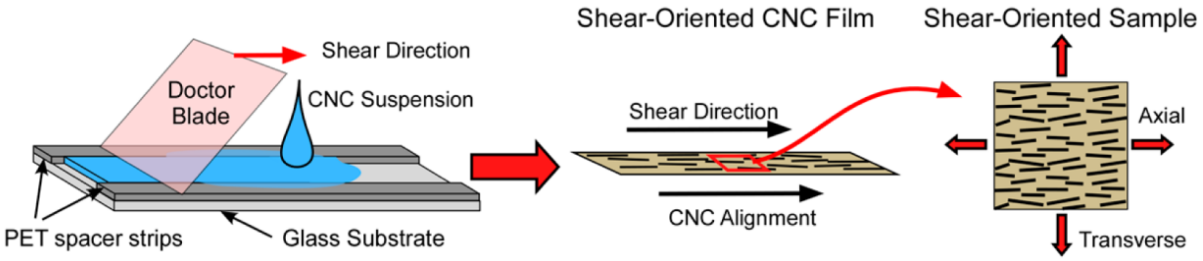
Puisque les MFCs et CNCs ont un facteur de forme élevé et un module élastique plus important dans la direction axiale (115 - 220 GPa) que dans la direction transversale (15 GPa) par rapport à leur axe principal, il peut être intéressant de les orienter dans le matériau. Le renfort du matériau devrait être accru dans la direction longitudinale des charges par rapport à la direction transversale. Cela peut être un moyen d'améliorer le renfort ou d'induire des propriétés mécaniques anisotropes au matériau.

L'orientation de cellulose sous forme de gel par un champ électrique de courant alternatif a été reportée [80]. La cellulose s'oriente dans la direction du champ électrique et garde cette orientation après plusieurs jours dans l'eau ou après l'obtention d'un film suite à l'évaporation du solvant. Il est possible d'utiliser un champ électrique afin d'orienter des CNC dans une solution de solvant, après l'évaporation du solvant, la vulcanisation permet de garder l'orientation des CNC [81].

Des forces de cisaillement peuvent également être utilisées pour orienter des CNCs [82]. Après l'obtention d'une suspension aqueuse de CNCs, un effort répété de cisaillement permet d'orienter les CNCs dans une direction, comme présenté sur la figure 1.31. Il est ensuite possible d'incorporer les CNC orientées dans une matrice [83].




(a) Procédé sans cisaillement.




(b) Procédé avec cisaillement.

FIGURE 1.31 – Représentation schématique du procédé de fabrication des films de CNC et de la configuration des échantillons avec ou sans cisaillement [82].

### 1.2.3 Conclusion

Les particules anisotropes ont des propriétés mécaniques (module d'Young) et morphologiques (dimensions, facteur de forme) avantageuses pour le renfort d'élastomères. L'effet renforçant des charges anisotropes de taille nanométrique n'est plus à prouver à l'échelle du laboratoire. Les principales difficultés sont les interactions charge/matrice, et la dispersion de taux de charges élevés dans des matrices élastomères.

Le renfort d'une matrice SBR par des CNC ou MFC a été prouvé jusqu'à un taux de charges de 20 vol.%. La morphologie (facteur de forme) et le faible coût des MFC par rapport aux CNC en font des candidats idéaux pour le développement de la preuve de concept d'un élastomère chargé anisotrope.

L'orientation des charges au cours de la déformation a été observée directement par diffraction de neutrons, pour des LDHs dans une matrice XNBR, et indirectement par mesure de l'orientation des chaines macromoléculaires par biréfringence, pour des sépiolites d'argile dans une matrice NR. Cette orientation au cours de la déformation participe au renfort du matériau à grandes déformations. À notre connaissance, aucune analyse du comportement mécanique en grandes déformations n'a été reportée dans la littérature pour un matériau élastomère avec des charges initialement orientées dans une direction préférentielle.

## 1.3 Dispersion des charges

Comme énoncé précédemment, la dispersion des charges est un facteur clé pour le renfort des élastomères. Il existe plusieurs méthodes d'incorporation des charges dans

une matrice, chacune a ses avantages et ses inconvénients. Les méthodes les plus utilisées sont présentées ici. Lors de l'élaboration d'un élastomère chargé, le choix de la méthode de fabrication se fait en fonction de la matrice et des charges utilisées ainsi que des propriétés recherchées.

### 1.3.1 Évaporation de solvant

La méthode d'évaporation de solvant a plutôt été utilisée dans le cadre de la recherche en laboratoire. Cette méthode induit l'utilisation de solvants tel que le toluène, le tetrahydrofuran (THF) ou le dimethyl formamide (DMF) par exemple. La première étape est de disperser séparément le polymère et les charges dans un de ces solvants, ensuite, les deux dispersions sont mélangées jusqu'à obtenir un mélange homogène. Enfin, le solvant est évaporé.

Cette méthode est peu adaptée aux procédés industriels pour deux raisons : (i) les solvants ont un coût et un impact environnemental élevé, (ii) le temps d'évaporation des solvants est long.

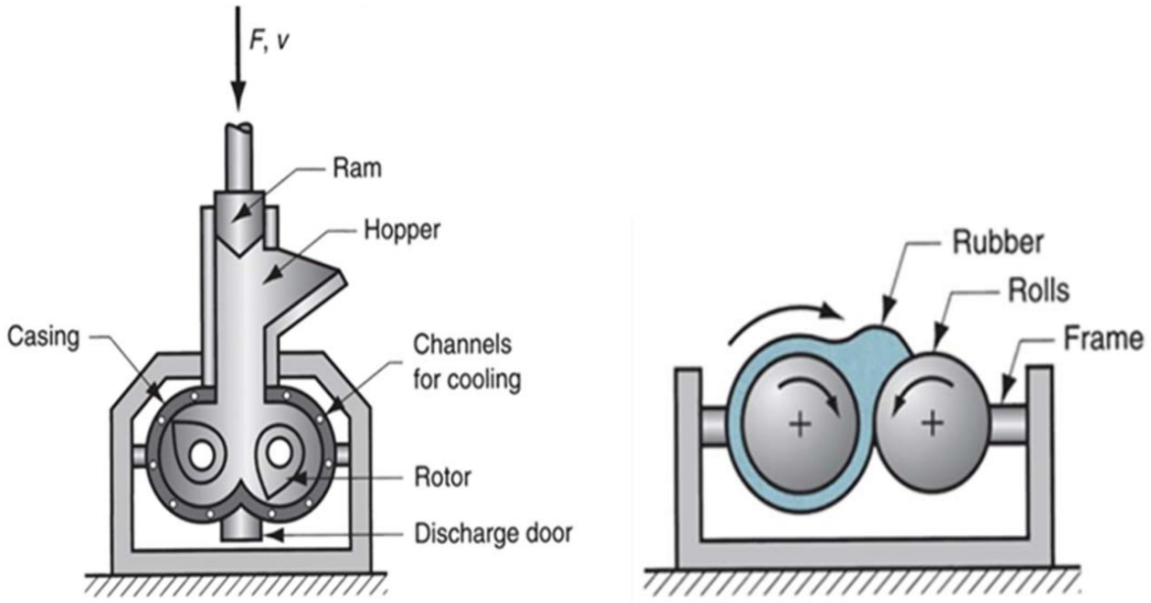
D'un point de vue performance, cette méthode permet une meilleure dispersion/distribution des charges que la méthode de mélangeage en phase solide, décrite dans le paragraphe suivant. Par contre, comme il n'y a pas de forces de cisaillements lors du procédé, la formation d'un réseau percolant de charge est favorisé. Par exemple, la formation d'un réseau percolant de charges a été reporté à partir de 3 pce de MWCNT dans une matrice caoutchouc butyle (BR) [84].

### 1.3.2 Mélangeage solide

Le mélangeage solide est considéré comme la méthode la plus simple et la plus rapide. Par rapport à l'évaporation de solvants, elle est plus économique puisqu'aucun solvant n'est utilisé. C'est naturellement la méthode la plus répandue dans l'industrie.

L'élastomère, les charges et le système de vulcanisation sont introduits dans un mélangeur mécanique de type mélangeur à double cames rotatives comme présenté sur la figure 1.32a. Le mélangeage se fait à température contrôlée et pour un temps donné. Le matériau cru (non vulcanisé) est récupéré. Il peut ensuite être mélangé entre deux rouleaux ouverts (figure 1.32b) pour améliorer la dispersion, ou directement vulcanisé dans un moule pour obtenir la forme souhaitée.

Cette méthode impose d'importants efforts de cisaillement à la matière lors du mélangeage et permet d'éviter ou de minimiser la formation d'un réseau percolant de charges. Par ailleurs, l'état de dispersion est généralement moindre par rapport à la méthode d'évaporation de solvant [85]. L'utilisation d'un agent de surface pour faciliter la dispersion des charges dans la matrice est possible. Cette méthode permet d'incorporer des taux de charges élevés, jusqu'à 37 wt.% ont été reportés pour des MWCNT dans une matrice caoutchouc naturel [56] grâce à un protocole de mélangeage à froid [55].




(a) Mélangeur à cames rotatives. (b) Laminoir à deux cylindres.

FIGURE 1.32 – Appareils classiques de mélangeage en phase solide [86].

### 1.3.3 Polymérisation *in situ*

Lors de la polymérisation *in situ*, les charges sont dispersées dans le monomère, puis le monomère est polymérisé selon certaines conditions de temps et de température. La figure 1.33 schématise ce procédé. La polymérisation est souvent initiée à partir de la surface des charges, avec la formation d'une liaison chimique, ce qui permet de créer des interactions fortes entre les charges et les chaînes du polymère. La polymérisation *in situ* permet de conserver la bonne dispersion des charges obtenue dans le monomère, ainsi que de bonnes interactions charge/matrice.

Malgré ces avantages, cette méthode est considérée comme alternative. Elle est souvent utilisée pour les polymères insolubles dans les solvants et instables thermiquement, qui sont donc incompatibles avec les méthodes d'évaporation par solvant et de mélangeage solide [87]. De très bons états de dispersion ont été reportés grâce à cette méthode [52], notamment pour des charges à base de carbone (noir de carbone, nanotube de carbone, oxyde de graphène). Dans le cas de l'utilisation de charges lamellaire, ou avec des galeries comme les sépiolites d'argile, cette méthode permet d'intercaler plus facilement les monomères entre les couches ou galeries des particules, pour ensuite favoriser la séparation des couches lors de la polymérisation [26, 27, 88]. Cette méthode est par ailleurs limitée aux élastomères de faible viscosité [26] et nécessite un temps d'opération assez long, pouvant aller jusqu'à 24 h en fonction du polymère utilisé [59, 88]. Un autre point négatif est la possibilité de ré-agrégation de certaines charges instables thermiquement lors d'opération de fabrication ultérieures [59].

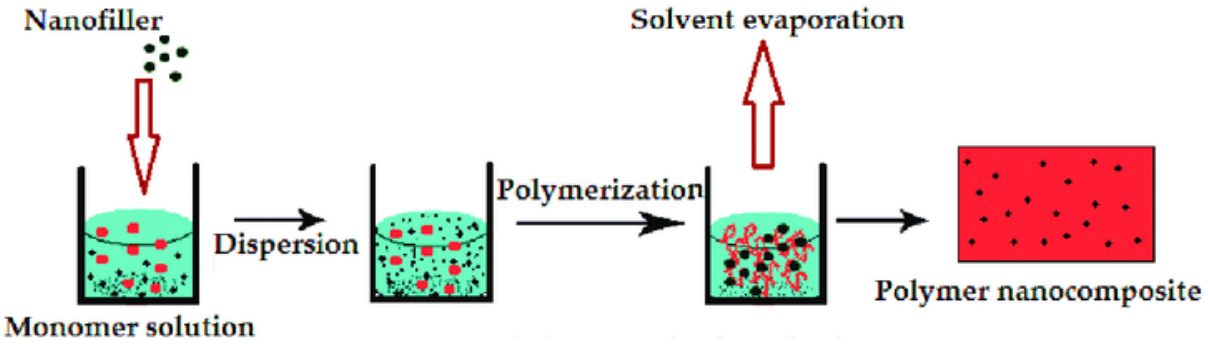



FIGURE 1.33 – Schématisation du procédé d'*in situ* polymérisation [89].

Certains auteurs ont associé plusieurs méthodes de fabrication pour tirer avantage de chacune d'entre elles. La méthode la plus courante est la co-coagulation puis mélangeage solide.

### 1.3.4 Co-coagulation / Mélangeage solide

Cette méthode permet de combiner l'avantage d'une méthode d'évaporation par solvants et une méthode de mélangeage solide. Dans une première étape, les charges doivent être dispersées dans un solvant. De cette manière, il n'est pas très difficile d'obtenir une dispersion homogène des charges ou une exfoliation complète dans le cas de charges lamellaires. Ensuite, la suspension est mélangée avec le polymère sous forme de latex. La dernière étape est l'ajout d'un coagulant pour initier la réaction. La coagulation du latex et des charges a lieu simultanément. Cette dernière étape conduit souvent à une ré-agrégation des charges [90]. Cette ré-agrégation résulte en à la formation d'un réseau de charges. Grâce aux importants efforts de cisaillement lors d'une étape supplémentaire de mélangeage en phase solide, il est possible de détruire ce réseau de charges et de limiter les agrégats [33–35]. Grâce à cette méthode, il est donc possible d'obtenir un état de dispersion aussi bon qu'avec une méthode d'évaporation de solvant, sans la formation d'un réseau de charges.

Pour choisir la méthode de fabrication adéquate, plusieurs questions doivent être posées : (1) Quelles sont les propriétés finales du matériau recherchées ? Quel taux de charges est souhaité ? (2) Le polymère est-il soluble dans un solvant ou non ? Est-il stable thermiquement ? (3) La preuve de faisabilité industrielle est-elle importante ? (4) La formation d'un réseau percolant de charges doit-elle être favorisée ? (5) Le coût, le temps et l'impact environnementale sont-ils des paramètres importants à prendre en considération ? (6) L'achat de machines onéreuses est-il possible ?

Après avoir présenté les principales méthodes de dispersion des charges dans une matrice, et revu les avantages et inconvénients de chaque méthode, les procédés de fonctionnalisation des charges sont exposés. Au même titre que la dispersion des charges dans la matrice, les interactions charge/matrice sont indispensables afin d'obtenir des effets de renfort.

## 1.4 Fonctionnalisation des charges

### 1.4.1 Principe

La fonctionnalisation des charges est l'ajout de groupements chimiques à leur surface, avec une fonction particulière. La fonctionnalisation permet une adaptabilité des charges à une matrice ou une application donnée. Le plus souvent, la première modification a pour but de rendre les charges hydrophobes, afin d'améliorer leur compatibilité avec la matrice. Pour le renfort des élastomères, les groupements chimiques greffés à la surface des charges, ont également le rôle de créer des liaisons fortes avec la matrice, liaisons qui n'auraient pas lieu sans ces groupements chimiques.

Par exemple, dans le cas de la silice, les groupes silanols présents à la surface des charges ont tendance à interagir entre eux, et non avec la matrice, ce qui a pour effet la formation d'agrégats et des interactions faibles avec la matrice. Cela résulte à des effets de renfort non-satisfaisants. Le greffage d'un agent de couplage, le silane TESPT représenté sur la figure 1.34, est très largement utilisé. La molécule TESPT interagit d'un côté avec les groupes silanols, à la surface de la silice, grâce à la partie réactive triethoxysilyl, et d'un autre côté avec les chaînes du polymère, grâce à la partie polysulfidic [6], comme représenté sur la figure 1.35. Cela permet d'une part de limiter les interactions charge/charge et d'autre part de créer des liaisons fortes avec la matrice, ce qui a pour conséquence d'améliorer la dispersion des charges et de permettre le transfert de contraintes de la matrice vers les charges lors de sollicitations mécaniques.

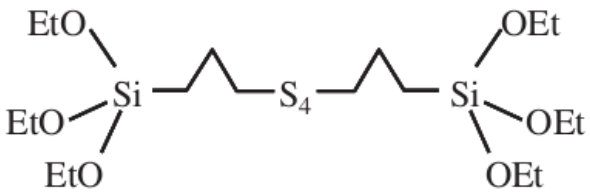



FIGURE 1.34 – Molécule bis- (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) [6].

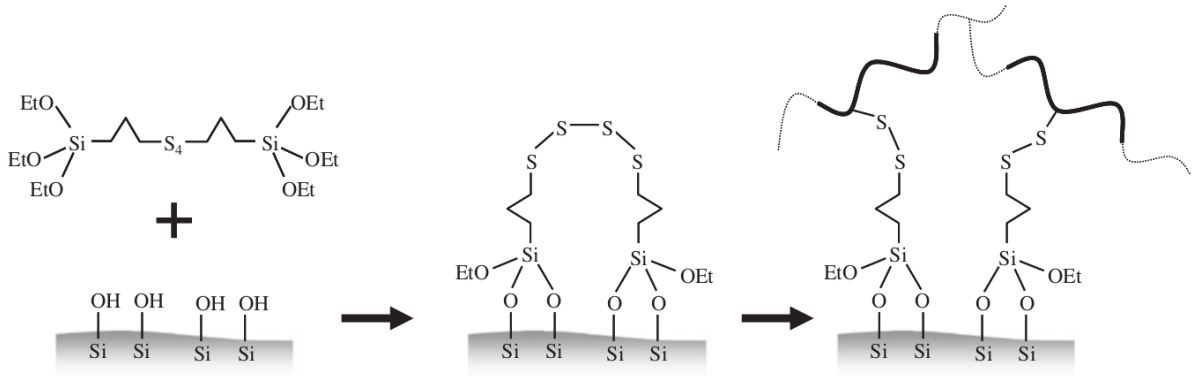
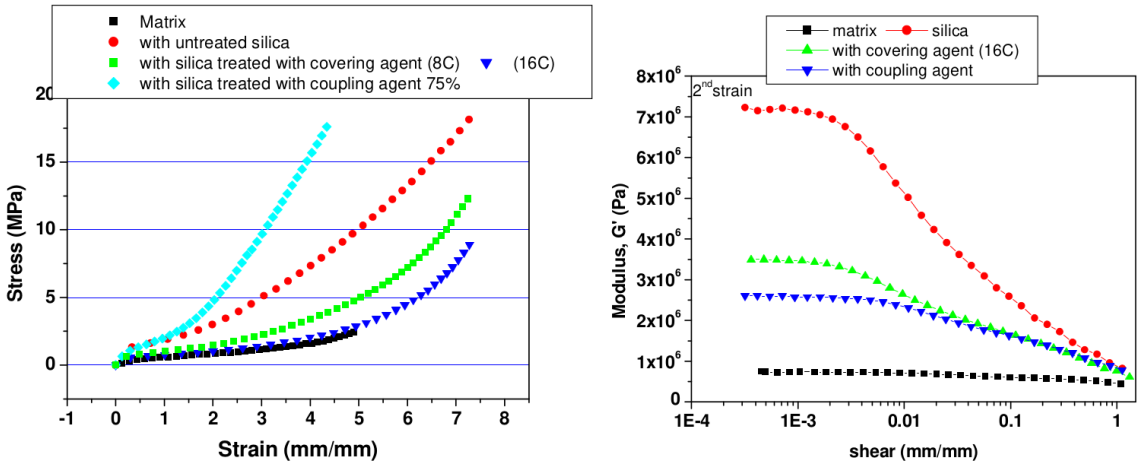



FIGURE 1.35 – Réaction de couplage entre la silice et les chaines du polymère par l'agent TESPT [6].

La figure 1.36 montre l'influence de différentes fonctionnalisations des particules de silice sur le comportement d'un élastomère chargé. La figure 1.36a présente les courbes contraintes déformations d'essais de traction et la figure 1.36b présente le module élastique en fonction du taux de déformation, pour un deuxième cycle de chargement, après un premier cycle d'accommodation du matériau afin d'éliminer l'effet Mullins.

Le raidissement de la courbe contrainte-déformation, observé sur la figure 1.36a, est plus important pour le matériau renforcé par les charges greffées avec l'agent de couplage, ce qui indique un transfert de contraintes de la matrice vers les charges. Cela implique de meilleures interactions charge/matrice. La figure 1.36b permet de comparer l'effet Payne qui est un bon indicateur de dispersion des charges, puisqu'il est directement lié au réseau de charges. Lors de la formation d'agrégats dans le composite, le réseau de charges a plus de facilités à s'établir à cause de la proximité des agrégats, cela résulte à un effet Payne plus important. La diminution de l'effet Payne indique une diminution de la quantité d'agrégats et donc une dispersion plus homogène des charges, ce qui est le cas pour la courbe du matériau renforcé par les charges greffées avec l'agent de couplage (figure 1.36b).




(a) Essais de traction.

(b) Essais mécaniques dynamiques.

FIGURE 1.36 – Comportement mécanique d'un élastomère chargé avec de la silice, pour différentes fonctionnalisations de surface des charges [91].

Une littérature importante existe sur le sujet de la fonctionnalisation des charges. Pour de plus amples informations, le lecteur est redirigé vers des revues plus spécialisées, pour des charges à base de graphène [26,27,36,92], pour des charges cellulosiques [19,68,93] et pour des charges à base d'argile [61,94].

### 1.4.2 Fonctionnalisation de charges cellulosiques par voie gaz

Un procédé d'hydrophobisation de nano objets de cellulose a été développé au laboratoire [95,96], en les exposant à des vapeurs de réactifs de chlorure d'alkyle à longue chaine, dans une enceinte à haute température et faible pression. Les chlorures d'alkyle réagissent avec les groupements hydroxyles de la cellulose, ce qui conduit à l'hydrophobisation de l'aérogel de cellulose. Lors de l'utilisation d'un chlorure de diacyle tel que le chlorure de

sébacoyle, l'estérification se restreint exclusivement à la surface des MFC, sans pénétrer le coeur [96].

Comme décrit ci-dessus, l'utilisation de réactifs difonctionnels permet de modifier uniquement la surface des microfibrilles de cellulose. Cela est particulièrement intéressant pour le renfort d'élastomère puisque des nano objets de cellulose peuvent être modifiés avec des groupements réactifs disulfures situés uniquement sur leur surface, ce qui favorise la formation d'interactions fortes entre les chaines de l'élastomère et les charges. Cela permet d'obtenir des effets de renfort comparables à ceux obtenus avec de la silice [68].

L'agent de couplage 3,3'-Dithiodipropionic acid chloride (DTACl) a été utilisé lors de la fonctionnalisation de la surface de la cellulose destinée au renfort d'élastomères [68]. Sa structure chimique est présentée sur la figure 1.37. La réaction de couplage entre les MFC et la matrice, à travers l'agent de couplage, est présentée sur la figure 1.38.

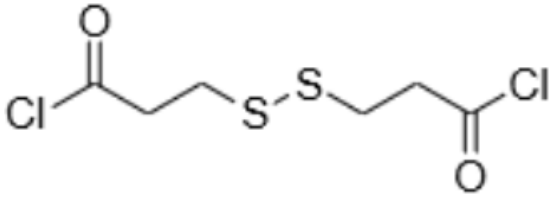



FIGURE 1.37 – Molécule 3,3'-Dithiodipropionic acid chloride (DTACl) [68].

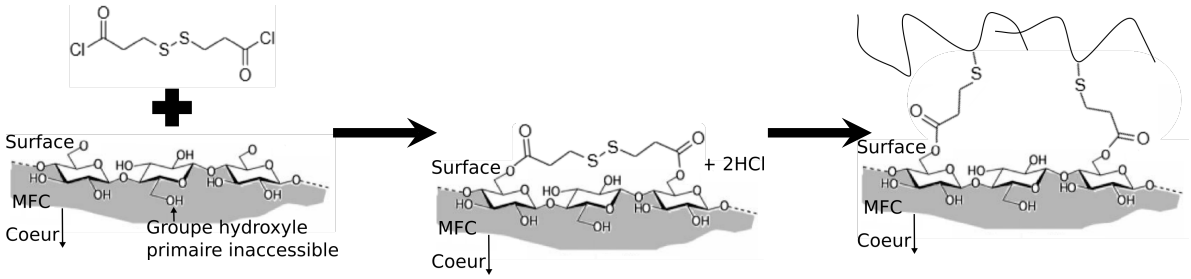



FIGURE 1.38 – Réaction de greffage de l'agent de couplage à la surface des MFC, puis couplage avec la matrice élastomère.

Les effets de l'incorportation de 17 vol.% de MFC greffées, par le procédé en phase gaz décrit ci-dessus, dans une matrice SBR sont visibles sur la figure 1.39, qui présente le comportement mécanique de quatre matériaux : le SBR pur, le SBR avec des MFC non greffées (MFC-17-OH), le SBR avec des MFC greffées par un agent de recouvrement qui rend les MFC hydrophobes mais qui ne réagit pas avec l'élastomère (MFC-17-C15-H31) et les MFC greffées avec l'agent de couplage DTACl (MFC-17-S2). Le renfort le plus prononcé est observé pour le matériau chargé avec les MFC greffées par l'agent de couplage DTACl, qui montre un raidissement de la coubre contrainte-déformation aux grandes déformations indiquant un transfert de contraintes de la matrice vers les charges rendu possible grâce aux interactions fortes entre les charges et la matrice.

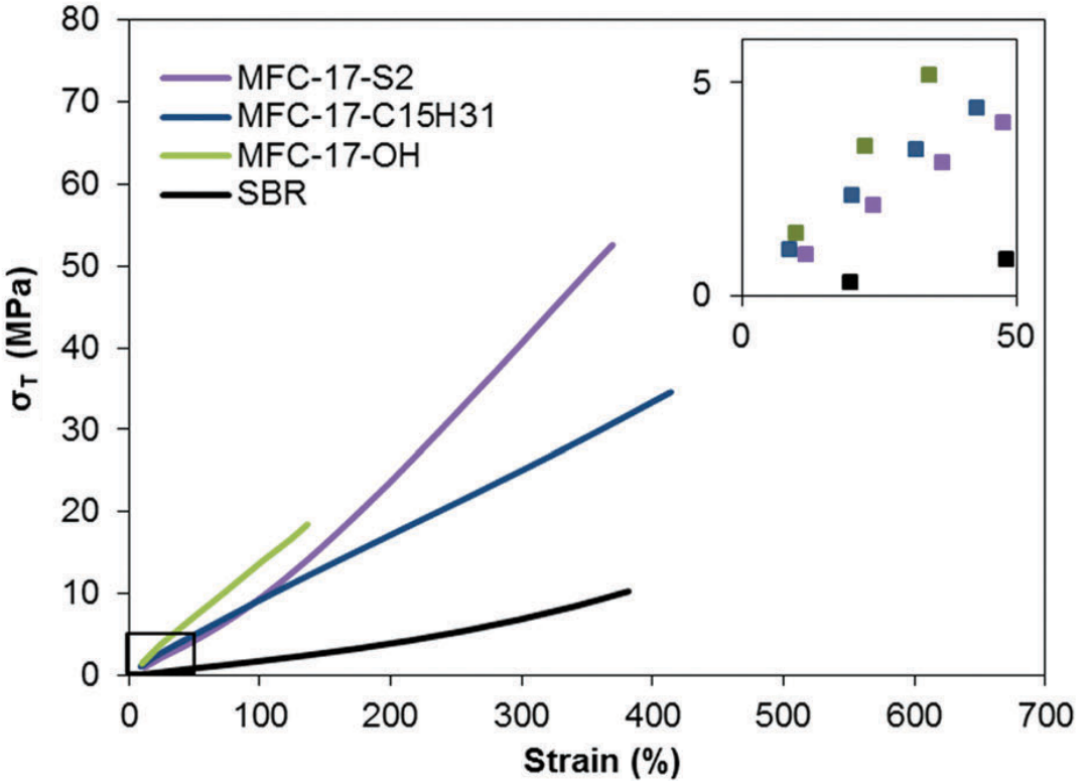



FIGURE 1.39 – Comportement mécanique en traction de la matrice SBR pur, du SBR chargé par des MFC non greffées (MFC-17-OH), du SBR chargé par des MFC greffées par un agent de recouvrement (MFC-17-C15-H31) et du SBR chargé par des MFC greffées par l'agent de couplage DTACl (MFC-17-S2) [68].

## 1.5 Conclusions

L'ajout de particules renforçantes est massivement employé afin d'améliorer les propriétés mécaniqueses des élastomères. Les particules les plus couramment utilisées sont le noir de carbone et la silice. Ces particules ont une morphologie sphérique et forment des agrégats de faible facteur de forme une fois incorporées dans la matrice. Cependant, la morphologie des charges a un impact important sur les propriétés mécaniques des matériaux finaux et les particules à facteur de forme élevé ont un potentiel renforçant supérieur par rapport aux charges sphériques. Ces particules peuvent également permettre d'induire un comportement anisotrope au matériau, lorsqu'elles sont organisées de manière appropriée.

Parmi les particules anisotropes, les microfibrilles de cellulose ont des propriétés intéressantes pour le renfort d'élastomères. Les MFC ont un facteur de forme important ( $> 50$), un module d'Young élevé (115-220 GPa). Il est possible d'obtenir un substrat sec de MFC à haute surface spécifique ($\sim$100 $m^2 \cdot g^{-1}$) et la chimie de surface des MFC est modifiable, ce qui permet la formation de liaisons forte avec la matrice, à travers un agent de couplage.

Parmi les procédés de fabrication, la méthode de mélangeage en phase solide est la méthode la plus simple, de plus elle permet l'incorporation de taux de charges élevés

tout en limitant la formation d'un réseau percolant de charges. La modification chimique de la surface de nano objets de cellulose peut être réalisée au moyen d'un protocole de modification en phase gaz. Ce protocole permet le greffage d'un agent de couplage à la surface des MFC qui rend possible le renfort d'élastomères grâce aux interactions fortes créées entre les charges et la matrice.

Chapitre 2

# Matériels & Méthodes

*Dans ce chapitre sont d'abord décris les matières premières et la formulation du SBR, le protocole de mise en oeuvre des matériaux chargés non orientés et orientés, ainsi que les principaux paramètres du procédé. Les outils et méthodes de caractérisation sont ensuite présentés, d'abord les caractérisations par diffraction de rayons X pour l'organisation des charges, puis les caractérisations mécaniques, et enfin les essais de corrélation d'images pour qualifier le champ de déformation à la surface des éprouvettes.*

## Contents


2.1 Matières premières . . . . . **48**
2.2 Obtention d'aérogel de cellulose . . . . . **49**
2.2.1 Équipements . . . . . 50
2.2.2 Protocole . . . . . 50
2.3 Greffage agent de couplage . . . . . **50**
2.3.1 Protocole et équipements . . . . . 51
2.4 Redispersion/Lyophilisation . . . . . **53**
2.5 Mélangeage Brabender . . . . . **53**
2.5.1 Matières premières . . . . . 53
2.5.2 Équipements . . . . . 53
2.5.3 Formulation . . . . . 53
2.5.4 Protocole . . . . . 54
2.6 Orientation des microfibrilles . . . . . **55**
2.6.1 Principe . . . . . 55
2.6.2 Équipements . . . . . 56
2.6.3 Protocole . . . . . 57
2.7 Vulcanisation . . . . . **57**
2.8 État d'orientation des MFCs . . . . . **58**
2.8.1 Principe . . . . . 58
2.8.2 Application au matériau SBR/MFC . . . . . 60
2.8.3 Paramètres étudiés . . . . . 61
2.8.4 Traitement des données . . . . . 62
2.8.5 Équipements . . . . . 70

2.8.6 Protocoles . . . . . 71

2.9 Caractérisation mécanique . . . . . **72**

2.9.1 Essais expérimentaux . . . . . 72

2.9.2 Paramètres étudiés . . . . . 73

2.9.3 Corrélation d'images . . . . . 74

2.9.4 Équipements . . . . . 76

2.9.5 Protocole . . . . . 77

2.10 Conclusions . . . . . **79**

## 2.1 Matières premières

Une suspension de microfibrilles de cellulose dans l'eau a été préparée, par un traitement mécanique d'homogénéisation haute pression, au Centre Technique du Papier (CTP), Grenoble, France, à partir de pâte de bois kraft de bouleau provenant de la société Stora Enso (Suède).

Il a été montré que ce traitement mécanique permet d'obtenir des fibrilles de dimension latérale de l'ordre de 5 à 100 nm, mais que le procédé était souvent incomplet, et qu'il subsistait des fibres partiellement défibrillées, de dimension latérale supérieure à 100 nm [74, 97], comme visible sur la figure 2.1. Des défauts de type "coude", identifés par des cercles sur la figure 2.1, ont également été observés par microscopie électronique à transmission [74], plus particulièrement sur les objets de plus petit diamètre, qui seraient causés par les fortes contraintes mécaniques engendrées par le procédé de production.

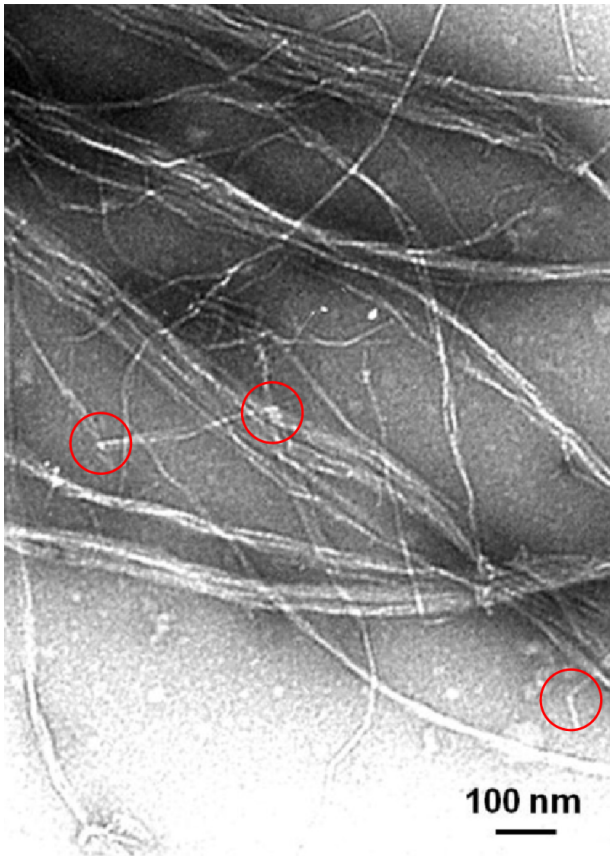



FIGURE 2.1 – Cliché MET d'une suspension de MFC [74].

Cette suspension eau/MFC, à une concentration de 1,71 wt.% sous la forme d'un gel visqueux, sert de produit de base pour la production des MFC utilisées comme charges renforçantes dans l'élaboration du matériau SBR/MFC présenté dans la suite du document.

## 2.2 Obtention d'aérogel de cellulose

Plusieurs méthodes sont possibles pour obtenir une forme sèche de la suspension eau/MFC précédemment décrite. L'objectif est de limiter au maximum les phénomènes d'agrégation lors de cette étape et d'obtenir un substrat sec à haute surface spécifique.

L'utilisation du t-butanol (t-BuOH) au lieu de l'eau, lors de la lyophilisation de la suspension, permet d'obtenir des aérogels avec une surface spécifique jusqu'à environ 100 $m^2 \cdot g^{-1}$, ce qui est en moyenne 7 fois supérieure par rapport à la lyophilisation d'une suspension aqueuse [74] ($\sim$13 $m^2 \cdot g^{-1}$). La surface spécifique dépend également du grade des MFC utilisées initialement. Dans le cas de la lyophilisation d'une suspension MFC/t-BuOH, la morphologie des MFC est fibrillaire, proche de la suspension de départ. Cette solution a donc été retenue pour l'obtention d'aérogel à haute surface spécifique.

Afin d'échanger l'eau de la suspension eau/MFC par du t-BuOH, un échange de solvant est réalisé grâce à trois étapes de dispersion/centrifugation décrite dans la section 2.2.2 ci-dessous.

Une suspension de MFC dans du t-BuOH à une concentration massique de 1,25 % de MFC est ainsi obtenue. Cette suspension est ensuite lyophilisée pour obtenir un substrat sec de MFC à haute surface spécifique (∼70-90 $m^2 \cdot g^{-1}$).

### 2.2.1 Équipements

Les opérations de dispersion sont effectuées à l'aide d'un homogénéisateur mécanique ultra-turrax IKA T18, avec l'outil (tige plongeante) S 18N-19G. La centrifugeuse utilisée est le modèle Avanti JXN-30 de la marque Beckman Coulter. Le lyophilisateur provient de la marque Hetosicc, qui fonctionne à une pression d'environ 2 mbar.

### 2.2.2 Protocole

La suspension eau/MFC est d'abord dispersée dans le t-BuOH, à une concentration de 1,25 g de MFCs pour 100 g de t-BuOH. Pour cela, 500 g de suspension eau/MFC à 1,71 wt.% de MFC est versée dans un becher de 3 L, puis 685 g de t-BuOH est ajouté. Cette suspension est mélangée à l'ultra-turrax 15 min à 11 000 rpm, à température ambiante, puis centrifugée 20 min à 14 000 rpm à 25 °C. Le surnageant est alors éliminé, le culot est récupéré puis redispersé dans 685 g de t-BuOH à l'ultra-turrax à 11 000 rpm pendant 15 min.

La nouvelle suspension est alors centrifugée 20 min à 14 000 rpm à 25 °C. Le surnageant est de nouveau éliminé, le culot est récupéré puis redispersé une nouvelle fois dans 685 g de t-BuOH à l'ultra-turrax, 15 min à 11 000 rpm.

La solution est enfin répartie équitablement dans quatre ballons de 600 mL puis chaque ballon est trempé 10 min dans l'azote liquide avec une agitation manuelle puis connecté au lyophilisateur sous vide. Après environ 72 h le substrat sec est récupéré sous forme de blocs et stocké dans un dessiccateur contenant du tamis moléculaire.

NB : Au cours des manipulations de fabrication du matériau, une mauvaise utilisation de la centrifugeuse a entrainé la casse de certaines pièces mécaniques rendant la machine inutilisable. Une autre machine a donc été utilisée pour le reste des manipulations. Cette machine (Sigma 4-16K centrifuge) ne pouvant pas atteindre la vitesse de 14 000 rpm, utilisée préalablement, le temps de centrifugation a été augmenté à 30 min (au lieu de 20 min) à une vitesse de rotation de 11 000 rpm. Néanmoins, afin de s'assurer du succès du procédé, un laser a été utilisé pour identifier d'éventuelles particules solides dans le surnageant, ce qui n'a pas été le cas ici.

## 2.3 Greffage agent de couplage

À la suite de l'obtention des aérogels, un agent de couplage est greffé à la surface des MFC. L'agent de couplage employé ici est le 3,3'-Dithiodipropionic acid chloride (DTACl), sa structure chimique a été présentée dans le chapitre précédent (partie 1.4.2). Il permettra d'établir des liaisons covalentes entre d'une part, les MFC par estérification des groupements hydroxyles, et d'autre part, la matrice grâce aux groupes disulfures.

Le protocole de greffage de l'agent de couplage à la surface de microfibrilles de cellulose, utilisé ici, a déjà été reporté dans la littérature [74]. Ce protocole est tout de même décrit brièvement dans cette partie car il a été reproduit avec quelques modifications.

### 2.3.1 Protocole et équipements

Le montage expérimental développé au laboratoire [74] pour les expériences de greffage en phase gaz est présenté sur la figure 2.2. Il comporte notamment un réacteur en verre rodage plan avec une double enveloppe reliée à un bain d'huile régulé, une ligne d'admission en azote dont le débit est contrôlé par un régulateur, et une ligne d'évacuation comportant successivement une jauge Pirani mesurant la pression, une vanne à boisseau avec réglage fin, un piège froid trempant dans l'azote liquide, et une pompe à vide.

Les échantillons (aérogel de cellulose) sont préalablement séchés pendant 4 h à 60 °C dans une étuve afin d'éliminer toute trace d'eau. La masse sèche d'échantillon est ensuite pesée puis placée dans des sacs fabriqués en toile de nylon 100 $\mu$m, sertis à la machine thermocollante.

Avant l'expérience de greffage, le montage est chauffé et placé sous vide pendant 2 h afin d'éliminer toute trace d'eau.

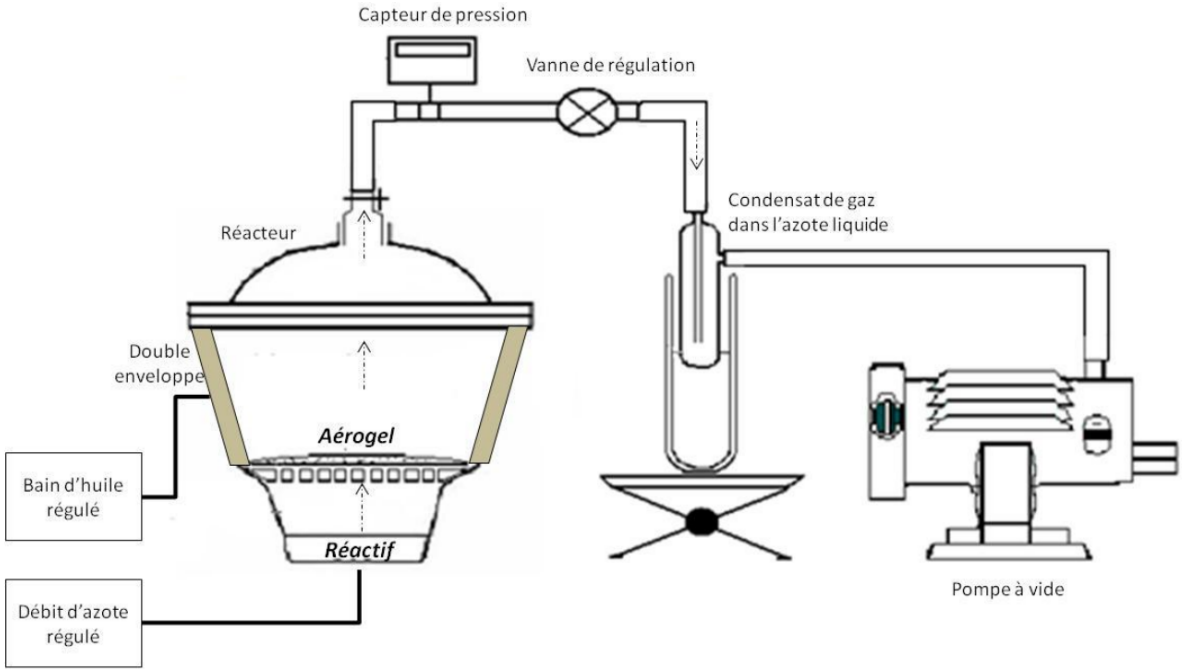



FIGURE 2.2 – Montage expérimental de l'expérience de greffage en phase gaz [74].

Le bain d'huile thermostaté est réglé à 100 °C et le réacteur recouvert de feuilles d'aluminium afin d'éviter tout point froid. Une fois la température atteinte, le réactif DTACl est placé en large excès dans la coupelle au fond du réacteur. Concrètement, deux équivalents de réactif sont utilisés, soit 3,1 g de réactif pour 1 g de cellulose. Une grille en téflon est placée au dessus du réactif, les échantillons à greffer sont déposés sur la grille.

La pression au sein de l'enceinte est régulée jusqu'à atteindre une pression inférieure à 2 mbar. Le débit d'azote est régulé pour atteindre une valeur inférieure à 0,5 mL/min. Le temps de réaction est décompté dès que les consignes en température, pression et flux d'azote sont atteintes et stabilisées.

Les paramètres contrôlés afin d'assurer le bon fonctionnement de l'étape de greffage sont la température et la pression au sein de l'enceinte. Ces deux paramètres permettent d'optimiser l'évaporation du réactif et son activation. Un flux d'azote permet d'évacuer du réacteur les sous-produits de la réaction.

La réaction est maintenue pendant un minimum de 16 h dans ces conditions.

Une fois la réaction terminée, les échantillons sont récupérés puis directement purifiés au soxhlet afin d'éliminer toute trace de reactif libre. Pour cela, l'échantillon est glissé dans le soxhlet, décrit sur la figure 2.3, et 400 mL d'acétone pure sont ajoutés. Le soxhlet est recouvert de feuille d'aluminium afin que les vapeurs se condensent seulement au niveau du réfrigérant et ainsi traversent bien l'échantillon. Le solvant est porté à ébullition, l'échantillon est laissé dans ces conditions 6 h minimum. L'échantillon est enfin placé dans une étuve ventilée au minimum 12 h à 60 °C afin d'éliminer l'acétone, puis stocké dans un dessiccateur.

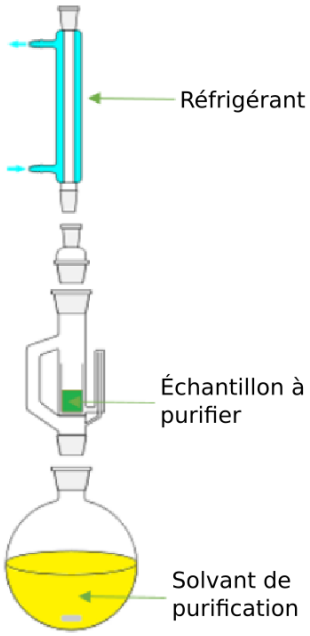



FIGURE 2.3 – Purification de l'échantillon au soxhlet.

Le degré de substitution (DS) est défini comme le ratio molaire de fonctions introduites ou modifiées par unité D-glucosyle [19], compris entre 0 et 3 dans le cas des réactions de substitution qui nous intéressent. Le degré de substitution, caractérisé par des mesures de RMN solide du carbone 13, atteint un niveau de 0,12, ce qui correspond à une saturation des groupements hydroxyles accessible à la surface des MFC [74].

## 2.4 Redispersion/Lyophilisation

Une dernière étape de redispersion et lyophilisation de l'aérogel est réalisée. L'aérogel est dispersé dans le t-BuOH à une concentration massique de 1.5 % puis lyophilisé. Cette étape permet de maximiser le maintien d'une structure fibrillaire et d'une haute surface spécifique de l'aérogel avant l'incorporation avec l'élastomère.

## 2.5 Mélangeage Brabender

Une fois les charges obtenues sous forme de substrat sec puis leur surface fonctionnalisée, elles peuvent être incorporées dans le matériau élastomère. Les charges, la matrice et le système de vulcanisation sont alors mélangés en phase solide.

L'enjeu de cette étape du procédé est de disperser au mieux les charges cellulosiques dans le matériau. Un protocole de double mélangeage est utilisé [98].

### 2.5.1 Matières premières

La formulation est basée sur un précédent travail [68] de la littérature. En plus des charges (MFC), les différents composés nécessaires à la formulation sont le polystyrène-butadiène (SBR), l'oxyde de zinc (ZnO), l'acide stéarique (St), le N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD), la N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS) et le soufre (S).

Le ZnO est un activateur de vulcanisation, l'acide stéarique est un acide gras qui permet une meilleure solubilisation du ZnO dans l'élastomère. Le 6PPD est un antioxidant, le CBS est un accélérateur et le Soufre est l'agent de vulcanisation.

### 2.5.2 Équipements

Pour le mélangeage des matières premières, un mélangeur Brabender à cames rotatives a été utilisé. La chambre de mélangeage a un volume de 28 $cm^3$. Les deux cames tournent en sens contraire et à deux vitesses différentes avec un facteur 1,45 entre les deux. Afin de contrôler la température de la chambre du mélangeur, celle-ci est reliée à un bain d'huile thermostaté.

### 2.5.3 Formulation

Le détail de la formulation des ingrédients, en pourcentage massique de caoutchouc équivalent (pce), de chacun des matériaux est présenté dans le tableau 2.1.

La fraction massique de charge est ajustée afin d'obtenir la fraction volumique désirée. La fraction massique de l'agent de surface est fixée comme étant une fraction de la quantité de charge, et est évaluée à partir des résultats gravimétriques du greffage.

Ces formulations sont alors converties en volume pour atteindre le taux de remplissage optimum du Brebender, c'est à dire 72 % du volume de la chambre, puis en masse afin d'être pesées et employées pour la préparation des matériaux.

| Échantillon | SBR | MFC greffées | 6PPd | St | ZnO | CBS | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Témoin | 100 | 0 | 1,9 | 2 | 2,5 | 2 | 1,1 |
| MFC10 | 100 | 21,1 | 1,9 | 2 | 2,5 | 2 | 1,1 |
| MFC15 | 100 | 33,7 | 1,9 | 2 | 2,5 | 2 | 1,1 |
| MFC20 | 100 | 48,1 | 1,9 | 2 | 2,5 | 2 | 1,1 |

TABLE 2.1 – Formulation des matériaux en pourcentage de caoutchouc équivalent (pce).

La masse volumique utilisée pour chaque produit est affichée dans le tableau 2.2.

| | SBR | MFC | AC | 6PPd | St | ZnO | CBS | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Masse volumique $[g \cdot cm^{-3}]$ | 0,938 | 1,5 | 1,43 | 1,07 | 0,85 | 5,7 | 1,3 | 2,05 |

TABLE 2.2 – Masse volumique utilisée pour les produits de fabrication deess matériaux.

### 2.5.4 Protocole

Le mélangeur est initialement préchauffé pour atteindre une température interne d'environ 115 °C. Les cames rotatives tournent à 85 rpm et 58 rpm. La première marche d'actions est décrite dans le tableau 2.3. Lors de l'arrêt du mélangeur à la fin de cette première étape, la température du matériau est contrôlée grâce à un thermocouple.

| Temps [min] | Action |
|---|---|
| 0 | Introduire 80 % du SBR |
| 1 | Introduire 2/3 de la charge |
| 2 | Introduire 1/3 de la charge |
| 3 | Introduire 6PPD + St |
| 5,5 | Arrêt + contrôle température matériau (150 °C < T < 180 °C) |

TABLE 2.3 – Marche d'actions 1 : Protocole mélangeage Masterbatch (MB)

Le temps d'introduction de la charge peut être plus long que le temps indiqué dans le tableau 2.3, il est alors répercuté sur l'ensemble des actions suivantes. Le matériau est ensuite retiré de la chambre du Brabender, la température interne de la chambre est maintenue à 115 °C, la seconde marche d'actions est décrite dans le tableau 2.4.

| Temps [min] | Action |
|---|---|
| 0 | Introduire MB + 20 % du SBR |
| 4 | Introduire ZnO |
| 5,5 | Arrêt + contrôle température (150 °C < T < 180 °C) |

TABLE 2.4 – Marche d'actions 2 : Protocole mélangeage matériau cru

À la fin de la deuxième marche d'actions (tableau 2.4), le matériau est alors retiré de la chambre. La chambre du mélangeur est refroidie pour atteindre une température interne d'environ 70 °C. Les cames rotatives tournent maintenant à 20 rpm et 14 rpm. La marche d'actions décrite dans le tableau 2.5 est alors suivie.

| Temps [min] | Action |
|---|---|
| 0 | Introduire du mélange cru |
| 1 | Introduire CBS + Soufre |
| 5,5 | Arrêt + contrôle température (T < 90 °C) |

TABLE 2.5 – Marche d'action 3 : Protocole mélange système vulcanisation

À la fin de cette dernière marche d'action, le matériau est retiré de la chambre, puis stocké dans un dessiccateur.

## 2.6 Orientation des microfibrilles

Une fois les MFCs, la matrice et le système de vulcanisation mélangés, l'organisation des MFCs au sein du matériau peut encore être modifiée, mais cela doit être fait avant l'étape de vulcanisation qui fixera définitivement la structure du matériau.

Comme vu dans le chapitre 1, plusieurs méthodes existent afin d'orienter des charges et notamment des charges cellulosiques, comme un flux élongationnel, des forces de cisaillement ou un champ électrique par exemple. Le procédé utilisé ici est un procédé d'extrusion, qui induit des forces de cisaillement. Le procédé est décrit dans le paragraphe suivant.

### 2.6.1 Principe

L'extrusion est une technique de fabrication "en continu". Ce procédé est utilisé pour la fabrication des profilés comme les joncs, plaques, films, gaines, sacs, fils, fibres à tisser, tubes. C'est un procédé de fabrication (thermo)mécanique par lequel le matériau est transporté, malaxé, dans certains cas fondu, mis sous pression et contraint de traverser une filière qui induit la forme à la pièce fabriquée. Dans ce travail, une extrudeuse bi-vis a été utilisée.

L'orientation des MFCs est rendue possible grâce aux forces de cisaillement induites par la géométrie de la filière à la sortie de l'extrudeuse. Les principaux paramètres d'extrusion sont la vitesse de rotation des vis, le débit d'alimentation de la machine en matière première et la température. En jouant sur la vitesse de rotation et le débit d'alimentation, il est possible de faire varier le débit de matériau en sortie de machine ainsi que la pression à l'intérieur de la machine. Ces paramètres ont certainement une influence sur le cisaillement induit à la matière et donc sur l'orientation des MFC dans le matériau.

Le manque de données sur l'utilisation d'extrudeuses, pour mettre en forme un matériau élastomère chargé avec des MFC, a fait que l'utilisation d'une telle machine relève

de la preuve de concept. Les quantités de matières disponibles étant très faibles (quelques dizaines de grammes), aucune optimisation du procédé n'a pu être envisagée. Les paramètres de vitesse de rotation et de température de l'extrudeuse ont donc été choisis afin d'être au plus proche des paramètres de mélangeage dans le brabender lors de l'étape de mélangeage décrite dans la partie 2.5.4, tableau 2.5.

### 2.6.2 Équipements

Les expériences d'extrusion ont été réalisées au laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de St Étienne sous la supervision d'Yvan Chalamet, sur une extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo scientific Eurolab 16, présentée sur la figure 2.4. Une filière plate a été utilisée pour la fabrication de films plats. La filière a une section de sortie rectangulaire de dimension $0,2 \times 50$ mm$^2$.




FIGURE 2.4 – Extrudeuse Thermo scientific, Eurolab 16 avec la filière plate installée.

Le profil de vis est présenté sur la figure 2.5. Il est composé de : 1 module fixe, 1 module de transport (pas de l'hélice 1 L/D), 6 modules de transport (pas de l'hélice 3/2 L/D), 5 modules de mélangeage à 90°, 3 modules de mélangeage à 60°, 4 modules de mélangeage à 30°, 3 modules de transport (pas de l'hélice 3/2 L/D), 7 modules de mélangeage à 60°, 6 modules de transport (pas de l'hélice 3/2 L/D), 5 modules de mélangeage à 90°, 4 modules de mélangeage à 60°, 6 modules de mélangeage à 30° et 14 modules de transport.

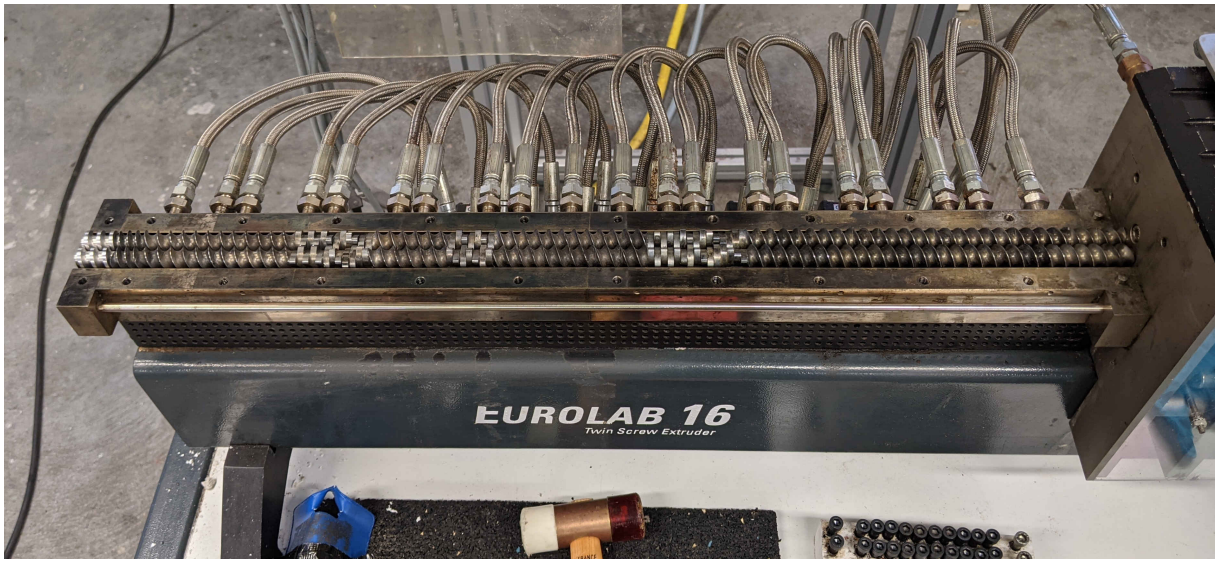



FIGURE 2.5 – Profil de vis de l'extrudeuse.

### 2.6.3 Protocole

Le matériau obtenu à la suite du mélangeage au brabender est découpé manuellement en cubes d'environ 25 $mm^3$. Toutes les zones de l'extrudeuse sont maintenues à 70 °C, la vitesse de rotation des vis est fixée à 30 rpm. Les cubes de matériau sont introduits manuellement dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse. Le film plat est évacué sur un tapis d'évacuation à température ambiante à la sortie de l'extrudeuse, puis stocké dans un dessiccateur.

## 2.7 Vulcanisation

Après ces différentes étapes de mélangeage, l'étape de vulcanisation doit être effectuée. Les matériaux non extrudés sont vulcanisés dans un moule sous presse à 170 bar, 1 h à 150 °C.

La vulcanisation des films extrudés est réalisée dans une étuve ventilée à 150 °C pendant 1 h. Le film extrudé est déposé dans un moule. Une pression d'environ $2.5 \times 10^{-3}$ MPa, est appliquée afin d'éviter la formation de bulles dans le matériau. Cette pression est suffisamment faible pour ne pas changer la forme du film, et donc préserver l'orientation des MFCs au sein du matériau.

Pour presser et cuire les matériaux non extrudés, un moule en laiton de dimension $90 \times 60 \times 0.5$ $mm^3$ a été utilisé ainsi qu'une presse de marque Carver avec plateau chauffant.

Pour cuire les matériaux extrudés directement en films plats, un moule en aluminium à la dimension du film et une étuve ventilée Memmert ont été utilisés.

## 2.8 État d'orientation des MFCs

Afin de caractériser l'orientation des microfibrilles de cellulose dans le matériau, des essais de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) ont été réalisés au synchrotron ESRF à Grenoble, France.

Une brève description du principe de cette méthode est rappelée au lecteur dans le paragraphe suivant, puis l'application au matériau SBR/MFC est présentée. Les paramètres utilisés pour caractériser l'orientation des MFC sont ensuite explicités, ainsi que le traitement des données réalisé afin de quantifier ces paramètres. Enfin, les équipements, de même que le protocole de mesure sont détaillés.

### 2.8.1 Principe

La diffraction de rayons X permet d'obtenir des informations sur les régions cristallines de la structure globale d'un matériau. Une structure cristalline peut être définie par un arrangement d'atomes ordonnés de manière périodique. L'organisation de la structure d'un matériau peut être décrite par des plans imaginaires correspondants aux répétitions du réseau cristallin, ces plans sont nommés grâce aux indices de Miller. C'est cette périodicité qui est à l'origine du processus de diffraction.

Le phénomène de diffraction est décrit schématiquement par la figure 2.6, qui représente la loi de Bragg (éq. 2.2).

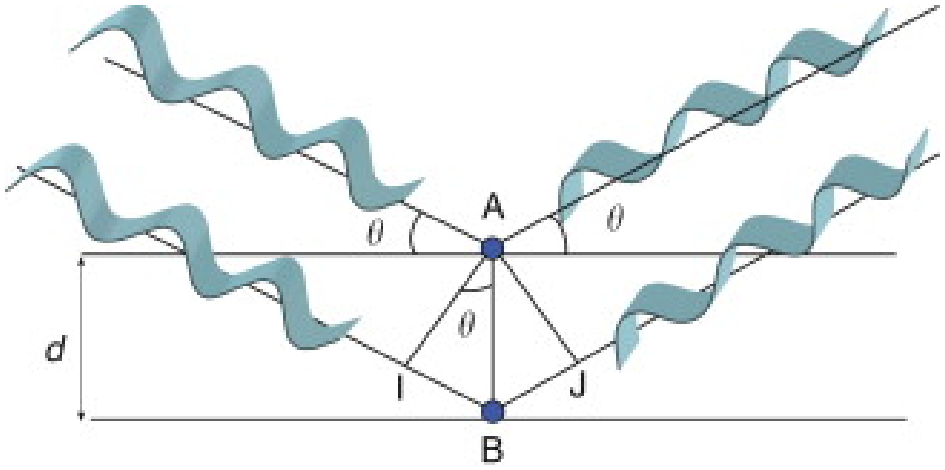



FIGURE 2.6 – Condition de réflexion : loi de Bragg. [99]

Des rayons X parallèles qui pénètrent un jeu de plans du réseau de distance interplanaire "d" avec une incidence d'angle "$\theta$" vont interagir avec les atomes situés sur ces plans du réseau, de manière constructive, si la différence de chemin à parcourir (éq 2.1) est un multiple entier de la longueur d'onde "$\lambda$" des rayons X.

$$IB + BJ = 2\,d\,sin\,\theta \tag{2.1}$$

$$2\,d\,sin\,\theta = \lambda \tag{2.2}$$

La figure 2.7 présente de manière simplifiée un essai expérimental de diffraction de rayons X. Lors de cet essai, un échantillon est placé dans la trajectoire d'un faisceau de rayons X incident, une partie des rayons X est diffractée, un détecteur est placé en aval de l'échantillon pour les enregistrer.

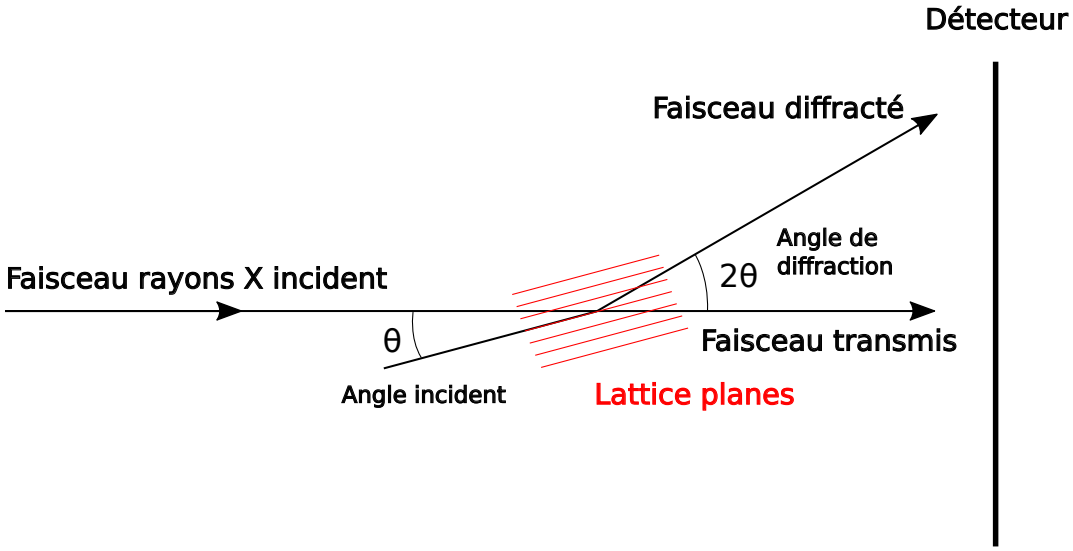
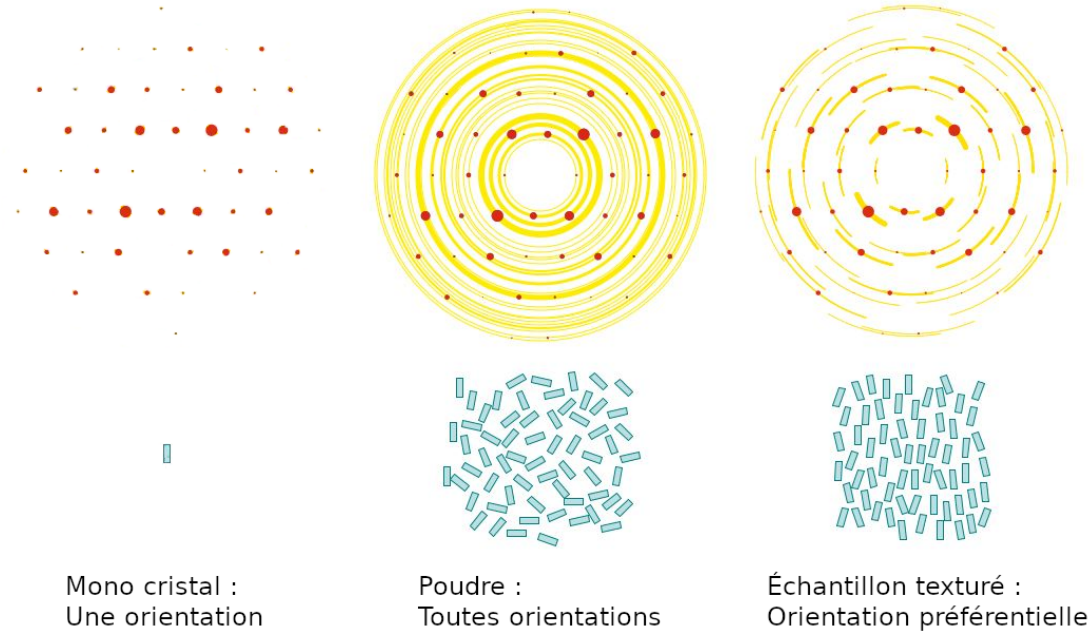



FIGURE 2.7 – Schéma d'une expérience de diffraction de rayons X.

La figure 2.8a présente une coupe de l'espace réciproque de la diffraction d'un mono cristal. Dans le cas où un mono cristal est placé dans un faisceau de rayons X, avec forcément une seule orientation, les rayons X diffractés, de manière constructive, par une même famille de plans du réseau forment un point de diffraction. Pour obtenir la figure 2.8a, et afin de visualiser la symétrie, il faut effectuer plusieurs mesures de diffraction en appliquant une rotation à l'échantillon.

La figure 2.8b schématise un cliché de diffraction d'une poudre composée d'une multitude de cristaux identiques à celui de la figure 2.8a. Les points rouges de diffraction du mono cristal, de la figure 2.8a, sont superposés sur la figure 2.8b. Une poudre est composée d'une grande quantité de mono cristaux orientés dans toutes les directions de manière aléatoire. De cette façon, ce ne sont plus des points de diffraction, mais des cercles qui sont observés pour chaque famille de plans de réseau.

La figure 2.8c présente le cas d'un matériau texturé avec une orientation préférentielle des cristaux dans une direction. Dans ce cas, une situation intermédiaire est observée entre le cas parfaitement orienté et le cas parfaitement aléatoire, avec des pics de diffraction d'une certaine largeur (les points rouges de diffraction du mono cristal de la figure 2.8a sont également superposés sur la figure 2.8c).




(a) Coupe de l'espace réciproque lors de la diffraction d'un mono cristal avec une rotation de 180° du mono cristal pour obtenir la symétrie. Une seule orientation.

(b) Diffraction d'une poudre (beaucoup de mono cristaux orientés dans toutes les directions).

(c) Diffraction d'un échantillon texturé, avec une orientation préférentielle des mono cristaux.

FIGURE 2.8 – Exemple de diffraction. Figure adaptée à partir de la figure 1 de [100]

La diffraction de rayons X peut donc permettre de qualifier l'état d'orientation des régions cristallines d'un matériau.

### 2.8.2 Application au matériau SBR/MFC

Dans le cas du matériau SBR/MFC, la diffraction de rayons X permet d'obtenir des informations sur l'organisation des MFCs, puisque les MFCs sont composées, en grande partie, de régions cristallines [73].

Les familles de plans du réseau de la cellulose qui produisent les diffractions les plus intenses sont respectivement les plans (2, 0, 0), (1, -1, 0) et (1, 1, 0). Ce sont logiquement ces plans qui sont utilisés afin de caractériser l'organisation des MFCs au sein du matériau. Les plans (2, 0, 0), (1, -1, 0) et (1, 1, 0) sont caractérisés par leur distance interplanaire de 3.9 Å 5.4 Å et 6 Å, respectivement [73].

La figure 2.9 expose la représentation d'un modèle moléculaire de la section d'une fibre unitaire de la cellulose I. Les plans (2, 0, 0), (1, -1, 0) et (1, 1, 0) de la cellulose sont orientés perpendiculairement à l'axe longitudinal de la fibre, cela implique que les rayons X sont diffractés perpendiculairement par rapport à l'orientation de l'axe longitudinale de la fibre.

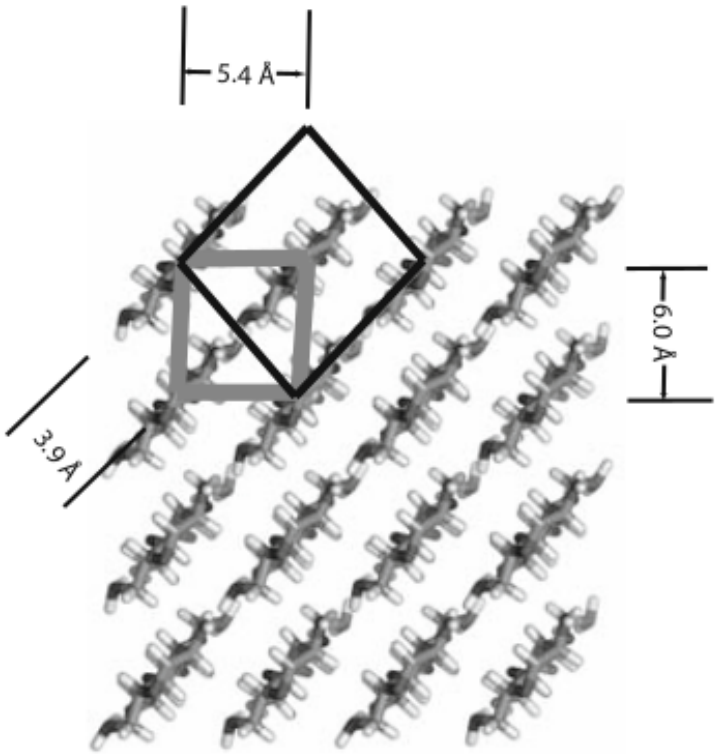



FIGURE 2.9 – Modèle moléculaire de la cellulose I, avec l'unité cellulaire monoclinique (ligne fine noire) et triclinique (ligne épaisse grise) [73].

Les paramètres étudiés afin de décrire l'organisation des MFCs au sein du matériau sont détaillés maintenant.

### 2.8.3 Paramètres étudiés

Les paramètres étudiés doivent permettre de quantifier l'orientation des MFC dans le plan des films extrudés SBR/MFC.

Afin de présenter les deux paramètres étudiés, l'exemple de l'échantillon texturé avec une orientation préférentielle des cristaux (figure 2.8c) est repris sur la figure 2.10. La position angulaire dans la direction azimutale du centre du pic de diffraction d'une famille de plans du réseau est représentée, ainsi que la largeur du pic dans la direction azimutale.

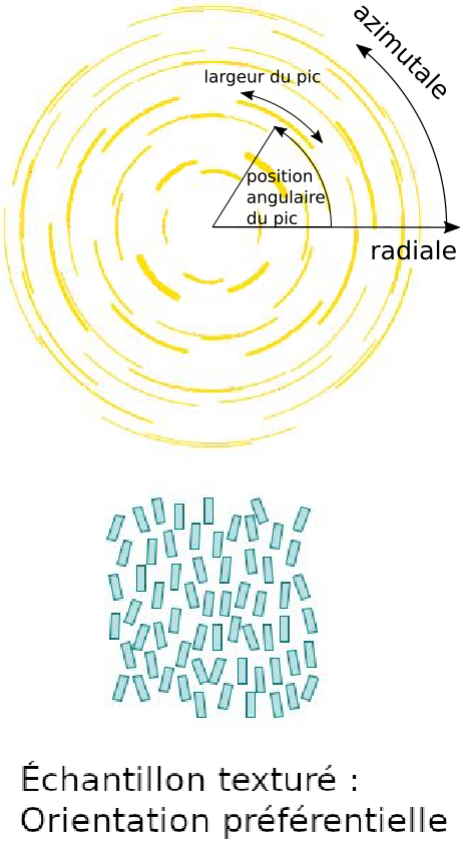



FIGURE 2.10 – Exemple de diffraction d'un échantillon texturé avec une orientation préférentielle des cristaux, représentation de la position angulaire du pic de diffraction d'une famille de plans du réseau ainsi que de la largeur du pic.

Le premier paramètre étudié est la position angulaire du centre des pics de diffraction correspondants aux plans (2, 0, 0), (1, -1, 0) et (1, 1, 0) de la cellulose selon la direction azimutale. Ce paramètre est relié à l'orientation moyenne des MFCs dans le matériau. Concrètement, il suffit de soustraire ou d'ajouter 90° pour obtenir l'orientation moyenne des MFCs à partir de la position angulaire des pics de diffraction.

Le second paramètre correspond à la largeur des pics de diffraction selon la direction azimutale. La largeur des pics varie entre un point, pour des MFCs parfaitement orientées dans une direction, et une intensité constante dans la direction azimutale pour des MFCs orientées de façon complètement aléatoires. La largeur des pics de diffraction permet donc de quantifier l'écart entre un état parfaitement orienté et un état complètement aléatoire.

### 2.8.4 Traitement des données

Les données se présentent sous la forme de nombre de photons mesurés (intensité) pour chaque pixel des détecteurs. Chaque pixel est défini par ses coordonnées spatiales. La figure 2.11 montre la répartition dans l'espace des détecteurs. Un espace est volontairement laissé libre entre les détecteurs proches du faisceau transmis pour permettre la mesure de

diffraction aux petits angles (SAXS) simultanément par des détecteurs supplémentaires disposés plus loin.

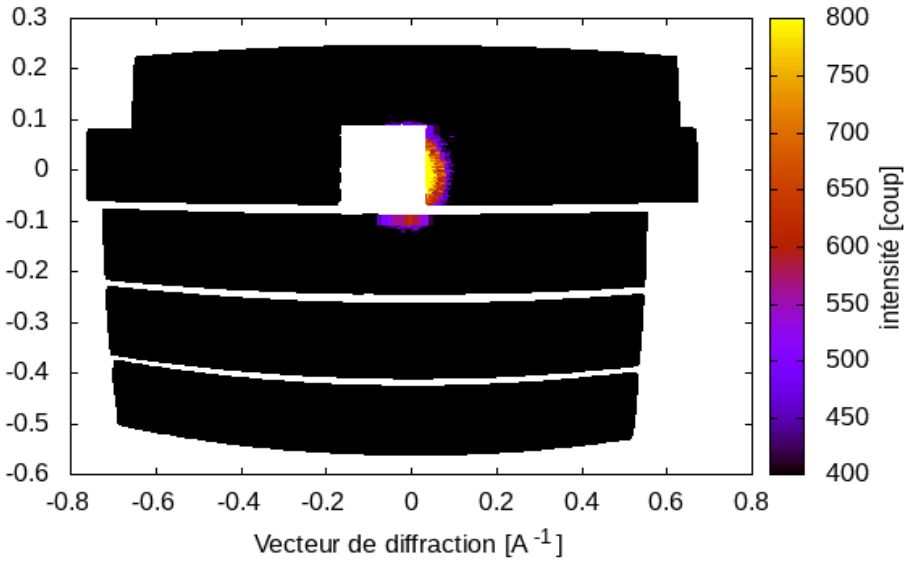
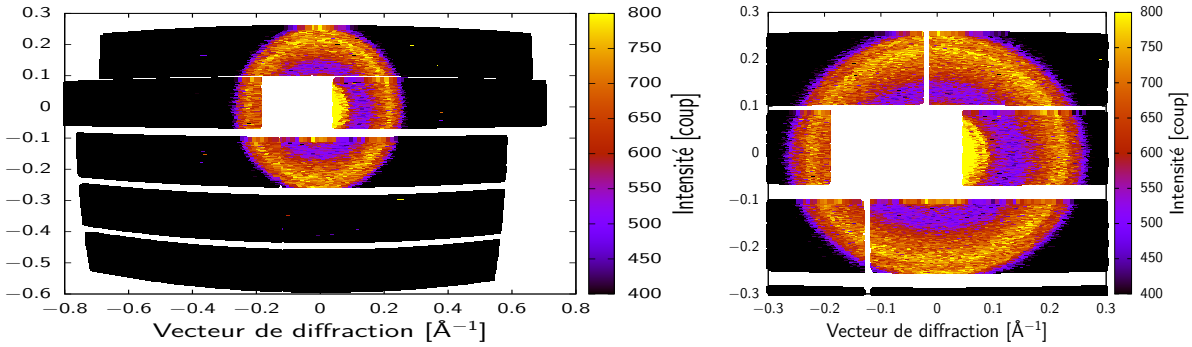



FIGURE 2.11 – Position des détecteurs dans l'espace.

Un exemple de mesure de WAXS, pour le matériau SBR/MFC, est présenté sur la figure 2.12. Pour des raisons de lisibilité, la figure est présentée en deux dimensions, l'intensité étant prise en compte comme code couleurs.



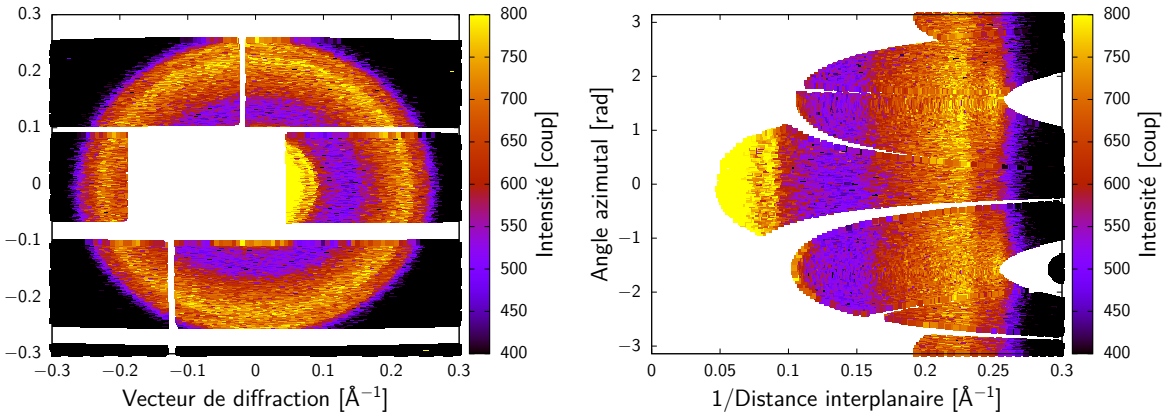

(a) Mesure WAXS pour le matériau SBR/MFC. (b) Zoom sur la zone d'intérêts.

FIGURE 2.12 – Exemple de mesure WAXS pour le matériau SBR/MFC.

Dans le but de pouvoir identifier les paramètres mentionnés précédemment, une fonction est ajustée sur les données et les paramètres appropriés de la fonction sont extraits de manière automatique.

Pour faciliter l'ajustement de la fonction sur les données, chaque mesure expérimentale peut être transformée de telle sorte à avoir l'inverse de la distance inter planaire suivant l'axe horizontal et la direction azimutale suivant l'axe vertical, l'intensité n'étant pas modifiée. Pour les essais réalisés, toutes les mesures de WAXS ont été transformées de

cette manière. Visuellement, les clichés sont donc transformés de la figure 2.13a à la figure 2.13b. Cette transformation permet l'utilisation de fonctions non-circulaires dans la direction azimutale (axe vertical).



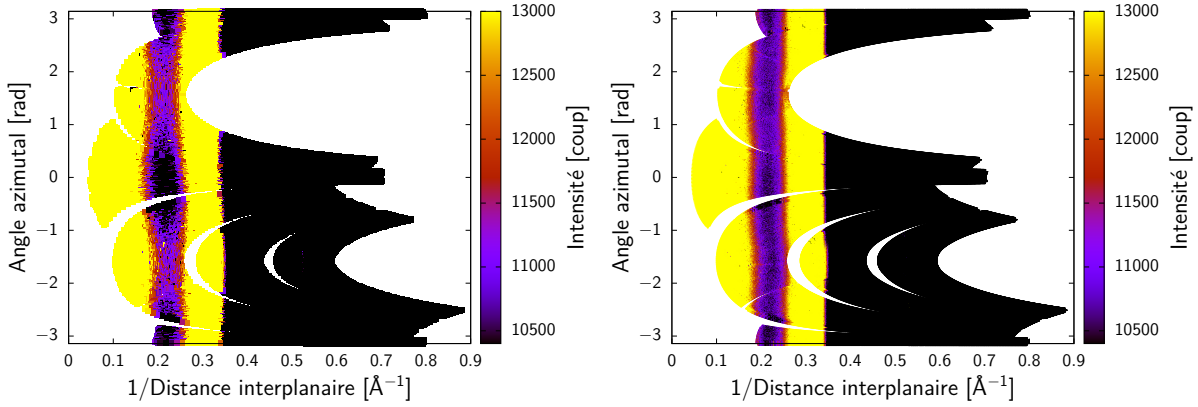

(a) Données mesurées par les détecteurs.

(b) Données transformées pour faciliter l'ajustement.

FIGURE 2.13 – Exemple de transformation des données mesurées par les récepteurs pour faciliter l'ajustement d'une fonction.

Dans le but de vérifier l'installation expérimentale, une mesure est effectuée sur un échantillon de carbone amorphe. La diffraction de cet échantillon est en théorie parfaitement isotrope, c'est à dire qu'aucune variation ne doit être visible dans la direction azimutale (axe vertical). La figure 2.14a présente la mesure expérimentale de cet échantillon, une fluctuation d'environ ±10 % est observée dans la direction azimutale, notamment dans la zone d'intérêts pour la cellulose, c'est à dire entre 0,1667 Å$^{-1}$ pour le pic (1, 1, 0) et 0,2564 Å$^{-1}$ pour le pic (2, 0, 0) [73] dans la direction radiale (axe horizontal).

Une raison possible pour expliquer cette variation est un léger défaut de réglage des détecteurs. Pour corriger ce défaut, une fonction est appliquée à la mesure expérimentale jusqu'à annuler la variation d'intensité dans la direction azimutale pour l'échantillon de carbone amorphe (figure 2.14b).




(a) Données mesurées pour un échantillon de carbone amorphe.

(b) Données corrigées avec la fonction (éq. 2.3) afin d'obtenir une mesure constante dans la direction azimutale.

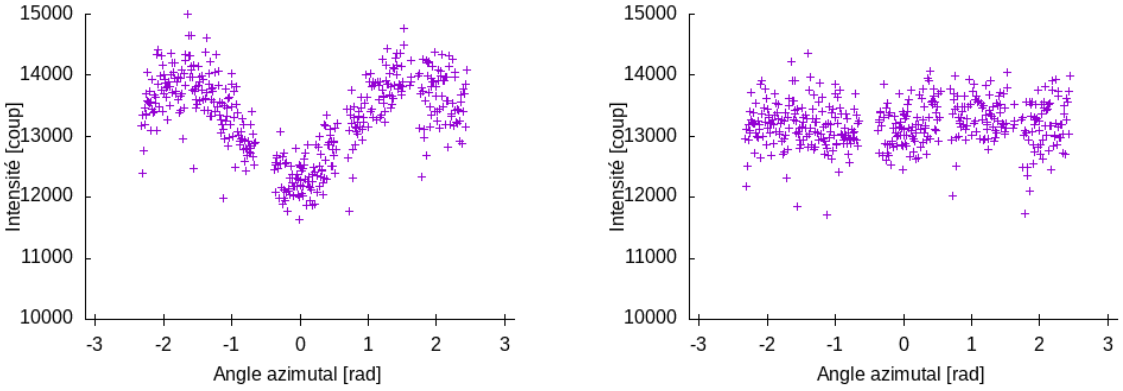
FIGURE 2.14 – Mesure de WAXS pour un échantillon de carbone amorphe.

La fonction de correction utilisée est la suivante :

$$I_{\text{corrigée}} = I_{\text{mesurée}} \cdot \Big(1 + 0,05\cos(y^2) + 0,02\cos(y)\Big) \tag{2.3}$$

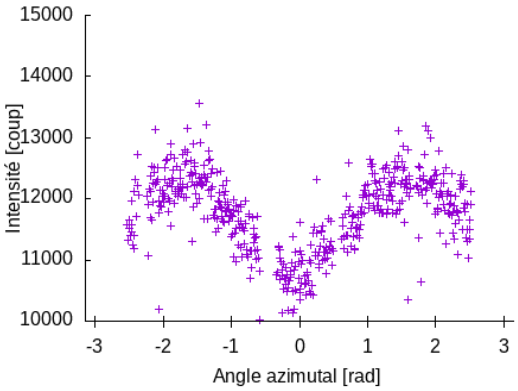
$I_{\text{mesurée}}$ et $I_{\text{corrigée}}$ sont respectivement les intensités mesurées et corrigées, $y$ est la position dans la direction azimutale.

La figure 2.15 présente les profils azimutaux correspondants aux valeurs radiales des pics (1, 1, 0), (1, -1, 0) et (2, 0, 0) de la cellulose, avant et après application de la correction pour l'échantillon de carbone amorphe.

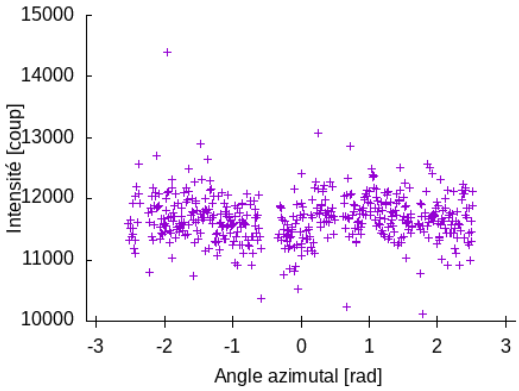



(a) Profil azimutale pour une valeur correspondante au pic (1, 1, 0) de la cellulose.

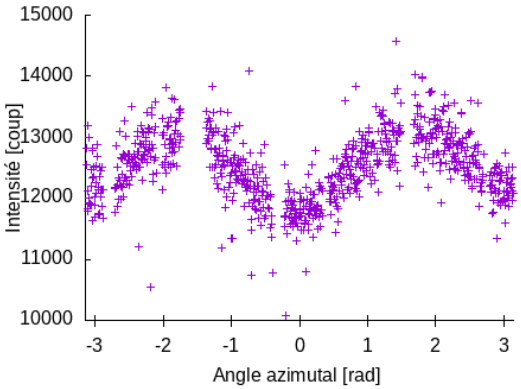
(b) Profil azimutale pour une valeur correspondante au pic (1, 1, 0) de la cellulose corrigé avec la fonction 2.3.



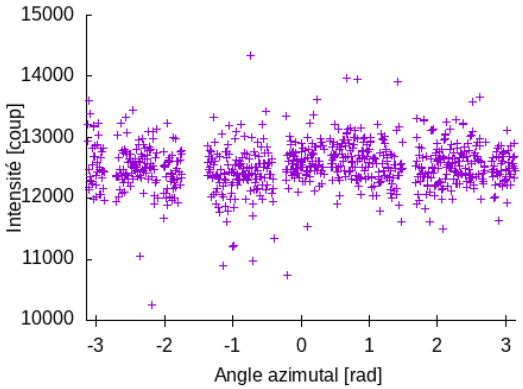

(c) Profil azimutale pour une valeur correspondante au pic (1, -1, 0) de la cellulose.




(d) Profil azimutale pour une valeur correspondante au pic (1, -1, 0) de la cellulose corrigé avec la fonction 2.3.




(e) Profil azimutale pour une valeur correspondante au pic (2, 0, 0) de la cellulose.




(f) Profil azimutale pour une valeur correspondante au pic (2, 0, 0) de la cellulose corrigé avec la fonction 2.3.

FIGURE 2.15 – Mesure de WAXS pour un échantillon de carbone amorphe, profils azimutaux pour les valeurs dans la direction radiale correspondantes aux pics (1, 1, 0), (1, -1, 0) et (2, 0, 0) de la cellulose.

Ce défaut dans la direction azimutale est considéré constant dans le temps, cette correction est donc appliquée à l'ensemble des mesures expérimentales de WAXS.

### Modèle utilisé

Après avoir décrit les principes liés à la méthode de diffraction de rayons X, l'application au matériau SBR/MFC et le traitement réalisé sur les données expérimentales, le modèle utilisé pour l'ajustement de la fonction mathématique, sur les données expérimentales, et l'obtention des paramètres capables de décrire l'orientation des MFC ainsi que leur dispersion dans le matériau est maintenant présentée.

L'ajustement est réalisé par une fonction surfacique sur le nuage de points en trois dimensions des mesures expérimentales.

Dans la direction radiale, seulement les points compris entre 0,15 $Å^{-1}$ et 0,26 $Å^{-1}$ sont pris en compte. Cette partie des données contient les trois pics correspondants aux familles de plans du réseau (2, 0, 0), (1, -1, 0) et (1, 1, 0) de la cellulose, ainsi que le pic correspondant au caoutchouc. Une fonction gaussienne est utilisée pour modéliser chaque pic. La figure 2.16 présente la zone utilisées pour l'ajustement de la fonction ainsi que la position dans la direction radiale des pics modélisés. Le nuage de points en 3 dimensions est représenté en 2 dimensions, l'intensité étant prise en compte par le code couleur.

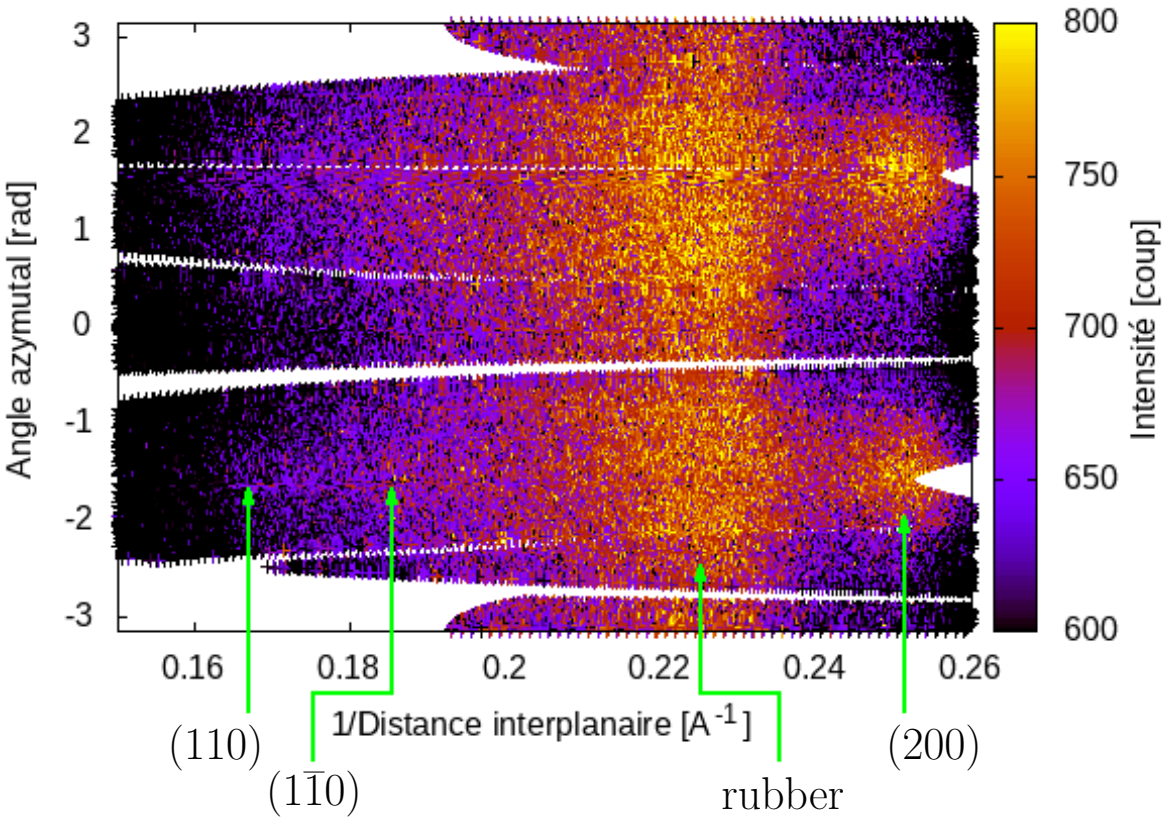



FIGURE 2.16 – Nuage de points des données expérimentales de diffraction de rayons X, l'intensité selon la troisième direction est prise en compte par le code couleur.

Les trois fonctions utilisées pour la cellulose dans la direction radiale ne donnent pas d'information sur l'orientation des MFC. Les informations recherchées, d'orientation et de dispersion, se trouvent dans la direction azimutale. Pour obtenir la fonction surfacique les trois fonctions dans la direction radiale, correspondantes à la cellulose, sont multipliées par une fonction dans la direction azimutale.

La fonction dans la direction radiale pour la cellulose se présente comme :

$$g_{radiale}(x) = A_{110} \cdot e^{-\left(\frac{(x-B_{110})}{C_{110}}\right)^2} + A_{1\bar{1}0} \cdot e^{-\left(\frac{\left(x-B_{1\bar{1}0}\right)}{C_{1\bar{1}0}}\right)^2} + A_{200} \cdot e^{-\left(\frac{(x-B_{200})}{C_{200}}\right)^2} \quad (2.4)$$

Avec $A_{110}$, $A_{1\bar{1}0}$ et $A_{200}$ l'amplitude des pics de la cellulose des plans (1, 1, 0), (1, -1, 0) et (2, 0, 0) respectivement, $B_{110}$, $B_{1\bar{1}0}$ et $B_{200}$ la position dans la direction radiale des pics de la cellulose des plans (1, 1, 0), (1, -1, 0) et (2, 0, 0) respectivement et $C_{110}$, $C_{1\bar{1}0}$ et $C_{200}$ la largeur des pics de la cellulose des plans (1, 1, 0), (1, -1, 0) et (2, 0, 0) respectivement.

D'après les premières mesures étudiées, le caoutchouc ne semble pas avoir d'orientation préférentielle, donc le pic de la fonction correspondant au caoutchouc est ajouté à la fonction surfacique, de manière à ce qu'il soit constant dans la direction azimutale.

Le caoutchouc est également modélisé avec une fonction gaussienne :

$$g_{rubber}(x) = A_{rubber} \cdot e^{-\left(\frac{\left(x-B_{rubber}\right)}{C_{rubber}}\right)^2} \tag{2.5}$$

Avec $A_{rubber}$, $B_{rubber}$ et $C_{rubber}$ respectivement l'amplitude, la position dans la direction radiale et la largeur du pic pour le caoutchouc.

Un fond linéaire dans la direction radiale est ajouté à la fonction surfacique, La fonction est définie comme :

$$\xi = g_{radiale}(x) \cdot g_{azimutale}(y) + g_{rubber}(x) + m_0 + m_1(x) \tag{2.6}$$

Avec $\xi$ la fonction surfacique, $g_{azimutale}$ la fonction dans la direction azimutale. $m_0$ est l'ordonnée à l'origine du fond linéaire et $m_1$ sa pente dans la direction radiale.

### Choix de la fonction dans la direction azimutale

La fonction dans la direction azimutale doit donner l'orientation moyenne des MFC, ainsi que leur dispersion autour de cette orientation moyenne.

Dans un premier temps, une fonction gaussienne est choisie pour sa simplicité (éq. 2.7). Le centre de la gaussienne est relié à l'orientation moyenne des MFC, son écart type donne la dispersion autour de cette orientation moyenne :

$$g_{azimutale}(y) = A_y \cdot e^{-\left(\frac{\left(y-B_y\right)}{C_y}\right)^2} \tag{2.7}$$

Avec $A_y$, $B_y$ et $C_y$ l'amplitude, la position dans la direction azimutale et la largeur du pic pour la cellulose.

Au regard des mesures expérimentales, du procédé de fabrication, de la symétrie des essais mécaniques réalisés sur les échantillons, et afin de diminuer les paramètres variables lors de l'ajustement de la fonction globale, la fonction dans la direction azimutale est rendue $\pi$-périodique.

$$\begin{aligned}\xi_{globale} = {} & g_{radiale}(x) \cdot g_{azimutale}(y) \\ & + g_{radiale}(x) \cdot g_{azimutale}(-\pi + y) \\ & + g_{radiale}(x) \cdot g_{azimutale}(-2\pi + y) + g_{rubber}(x) + m_0 + m_1(x)\end{aligned} \tag{2.8}$$

Dans un second temps, une fonction proposée pour l'orientation de fibres contribuant de manière isotrope transverse dans le comportement du matériau [101] est préférée. Cette

fonction (éq. 2.9) est une distribution de von Mises, $\pi$-périodique, modifiée, qui permet de fournir des paramètres directement utilisables dans le cadre d'une modélisation mécanique hyperélastique anisotrope.

$$\rho(\theta) = 4\sqrt{\frac{b}{2\pi}}\frac{e^{b(cos(2\theta)+1)}}{\text{erfi}(\sqrt{2b})} \tag{2.9}$$

$\theta$ est l'angle dans la direction azimutale, $b > 0$ est un paramètre de concentration et erfi(x) = -i erf(x), est la fonction d'erreur imaginaire. La fonction d'erreur étant définie comme :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}dt \tag{2.10}$$

Un paramètre de dispersion, $\kappa$, peut ensuite être calculé à partir de la relation

$$\kappa = \frac{1}{4}\int_0^\pi \rho(\theta)sin^3\theta\, d\theta \tag{2.11}$$

$\kappa$ varie entre 0 pour des fibres parfaitement orientées dans une direction, et $\frac{1}{3}$ pour des fibres orientées de manière parfaitement isotrope.

### Procédure d'ajustement

Le logiciel Gnuplot est utilisé pour ajuster la fonction sur les données expérimentales avec un algorithme Marquardt-Levenberg de type moindre carré non linéaire.

L'amplitude des pics (paramètres $A_{110}$, $A_{1\bar{1}0}$, $A_{200}$ et $A_{rubber}$) est ajustée pour chaque mesure. La valeur de départ est estimée manuellement sur une mesure pour une éprouvette à l'état non déformé.

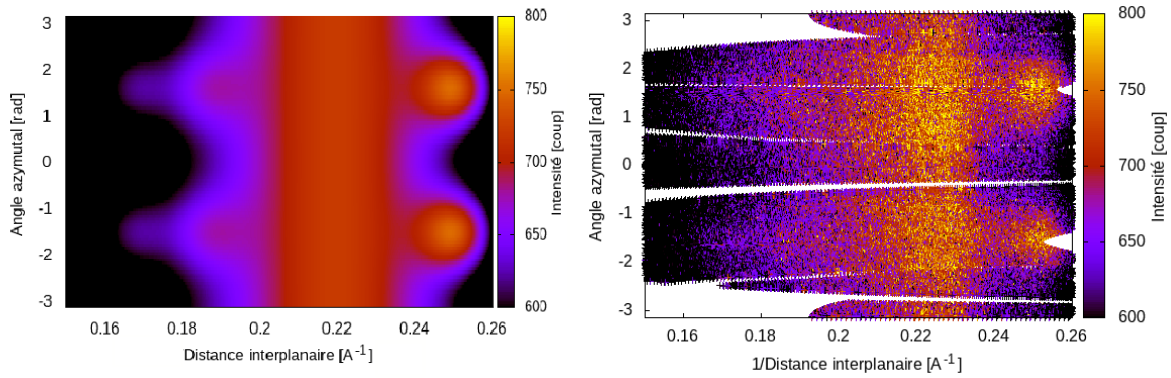
Les positions des pics dans la direction radiale pour la cellulose (paramètre $B_{110}$, $B_{1\bar{1}0}$ et $B_{200}$) et le caoutchouc (paramètre $B_{rubber}$) sont imposées constantes, la position du pic (1, 1, 0) est fixée à 0,1667 Å$^{-1}$, celle du pic (1, -1, 0) à 0,1852 Å$^{-1}$ [73]. La position dans la direction radiale du pic (2, 0, 0) est estimée visuellement et fixée à 0.2512 Å$^{-1}$, cette valeur est très légèrement inférieure à celle mesurée pour la cellulose 1 (0,2564 Å$^{-1}$) [73] (0,2544 Å$^{-1}$) [102]. La position dans la direction radiale du pic pour le caoutchouc est également estimée visuellement et fixée à 0,225 Å$^{-1}$.

Dans une première approximation, la largeur des pics pour la cellulose dans la direction radiale est maintenue constante à une valeur de 0,01. C'est à dire que $C_{110} = C_{1\bar{1}0} = C_{200} = 0,01$. Cette valeur est obtenue après plusieurs ajustements pour des mesures sur des éprouvettes à l'état non déformé. Ce paramètre est relié à la dispersion de la distance interplanaire des familles de plans du réseau de la cellulose. Le paramètre homologue, correspondant au caoutchouc ($C_{rubber}$), est quant à lui estimé à 0,03, et est ajusté lors de l'algorithme d'ajustement de la fonction.

Le paramètre pour la position angulaire de la cellulose dans la direction azimutale ($B_y$) est commun aux trois familles de plans du réseau utilisées. Ce paramètre est variable lors de l'ajustement de la fonction, sa valeur initiale est estimée visuellement. Le paramètre relié à la largeur des pics de cellulose est ajusté sur une mesure pour un échantillon non déformé, sa valeur est ensuite ajustée par l'algorithme lors de l'ajustement de la fonction.

Les paramètres pour le fond linéaire dans la direction radiale sont laissés variable lors de l'ajustement de la fonction.

À titre d'exemple, la figure 2.17a présente la fonction surfacique ajustée à partir des données expérimentales de la figure 2.16. La figure est présentée en deux dimensions, l'intensité dans la troisième direction est prise en compte par le code couleur. Pour comparaison, la figure 2.16 est représentée sur la figure 2.17b.




(a) Fonction surfacique ajustée sur les données expérimentale de la figure 2.17b.

(b) Nuage de points des données expérimentales, l'intensité selon la troisième direction est prise en compte par le code couleur.

FIGURE 2.17 – Comparaison entre la fonction surfacique ajustée et les données expérimentales de diffraction de rayons X.

#### Validation de l'ajustement

L'ajustement de la fonction globale est d'abord évalué visuellement en comparant avec les données expérimentales. L'erreur standard asymptotique de chaque paramètre, calculé par le logiciel, est également considérée. Cette erreur standard est calculée par le logiciel de la même manière que pour une méthode moindre carré linéaire, et est considéré qualitative.

### 2.8.5 Équipements

Les expériences de diffraction de rayons X ont été réalisées sur la ligne D2AM du synchrotron ESRF à Grenoble, France, avec un faisceau de rayons X d'énergie 15,7 keV ($\lambda = 0{,}7897$ Å), et de diamètre 300 $\mu$m. Le temps d'exposition des échantillons est de 1 s. Les clichés de diffraction ont été enregistrés avec un détecteur "silicon pixel detector" WOS.

Pour les essais de traction couplés aux mesures de diffraction de rayons X, une machine de traction, développée au laboratoire, a été fixée sur un banc motorisé, et installée dans le faisceau de rayons X. Les principaux équipements utilisés sont visibles sur la figure 2.18.

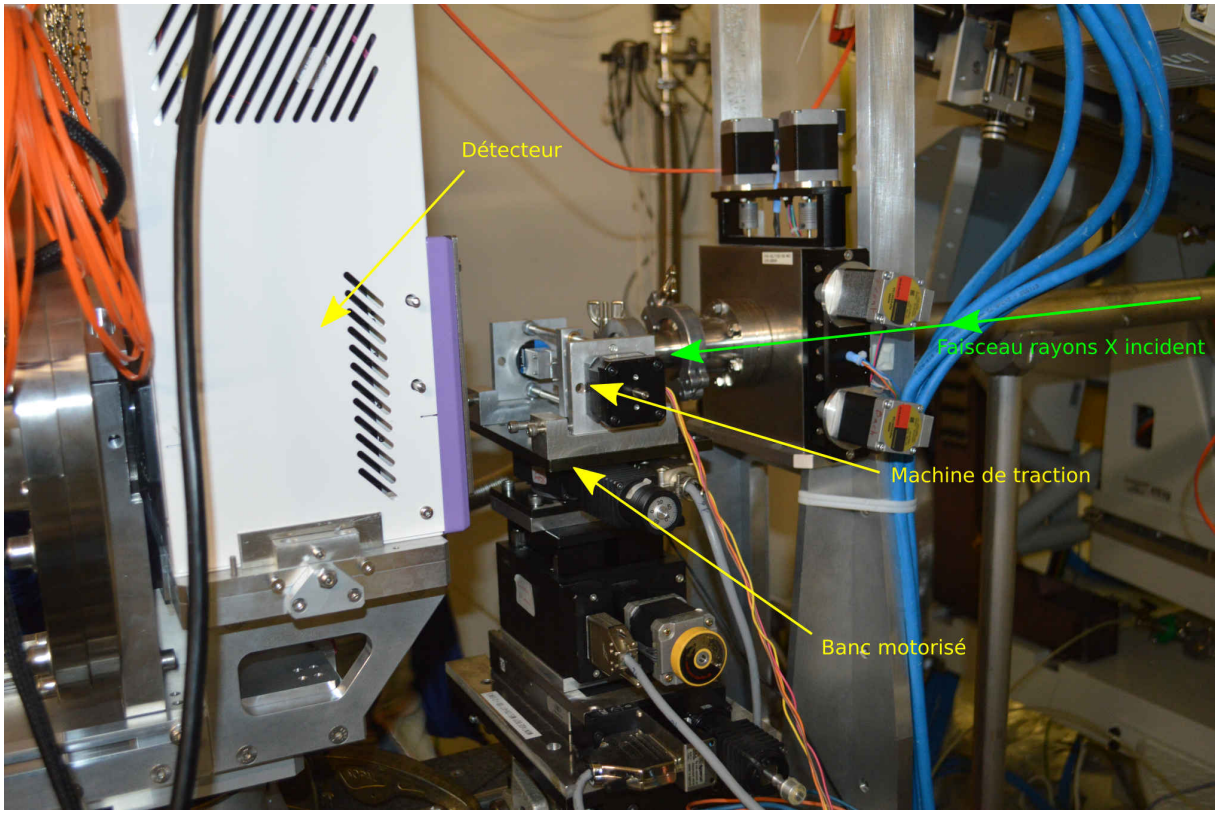
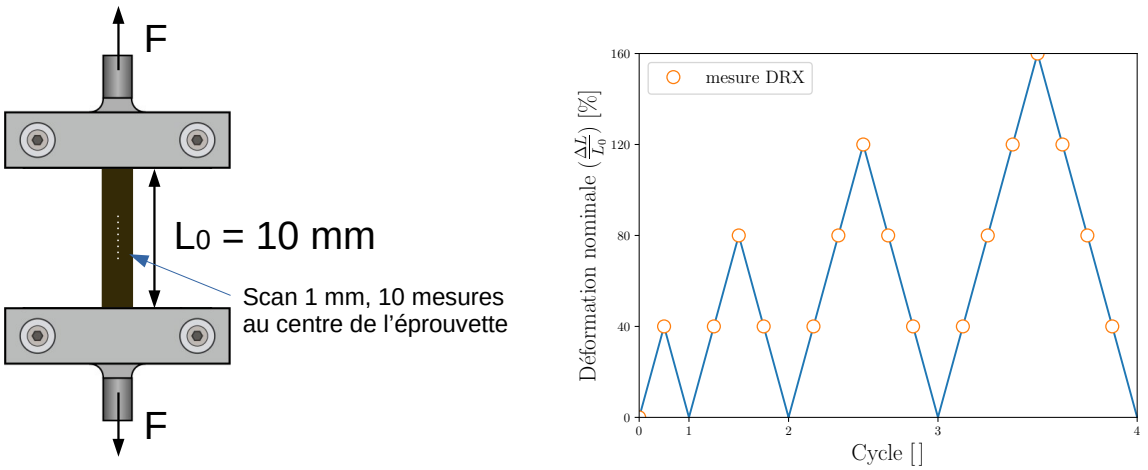



FIGURE 2.18 – Montage expérimentale pour les essais de tractions couplés aux mesures de diffraction de rayons X.

### 2.8.6 Protocoles

La figure 2.19a schématise un essai de traction couplé à une mesure de diffraction de rayons X. Des éprouvettes de 2 mm de large ont été installées dans la machine de traction. À zéro déformation, un protocole de 11 mesures, sur 10 mm, centré au milieu de l'échantillon a été effectué. Une déformation par palier de 40 % par rapport à la longueur initiale de l'éprouvette a été appliquée à l'échantillon jusqu'à une déformation nominale de 160 %. Le même protocole de 11 points de mesures a été effectué pour chaque palier de déformation.

Lors des essais de traction cycliques, des cycles de déformation croissants ont été réalisés comme décrit sur la figure 2.19b, aucune mesure de diffraction de rayons X n'a été faite lors des retours à 0 % de déformation, à cause du flambement de l'éprouvette.




(a) Représentation de l'installation expérimentale.

(b) Déformation en fonction du cycle et points de mesure de DRX.

FIGURE 2.19 – Essais de traction couplé aux mesures de diffraction de rayons X.

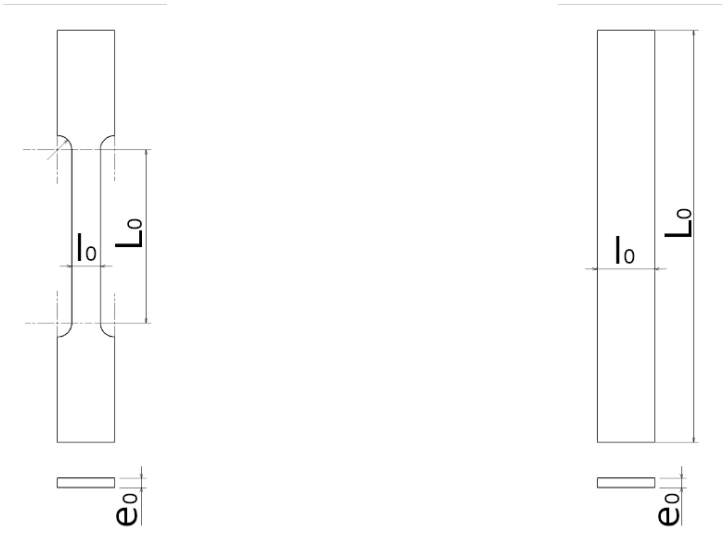
## 2.9 Caractérisation mécanique

En mécanique, le comportement d'un matériau peut être représenté par sa courbe contrainte déformation. À partir de cette relation (contrainte-déformation), plusieurs paramètres peuvent être calculés afin de représenter différentes propriétés mécaniques du matériau.

Les protocoles des essais expérimentaux sont détaillés dans cette partie ainsi que les machines utilisées. Les paramètres étudiés pour qualifier le comportement des matériaux sont ensuite décrits.

### 2.9.1 Essais expérimentaux

Pour caractériser un matériau élastomère, un des tests les plus simples et les plus répandus est le test "quasi-statique" de traction uniaxiale. Ce test consiste à étirer une éprouvette selon une direction uniquement, les deux autres directions sont laissées libres. Ce test peut être réalisé de manière monotone avec un allongement du matériau généralement jusqu'à la rupture, ou cyclique, avec des cycles de chargement/déchargement. L'éprouvette standard a une forme d'haltère, décrit sur la figure 2.20a, mais pour maximiser le nombre d'éprouvettes pour une quantité donnée de matériau, beaucoup de travaux sont réalisés avec des éprouvettes de forme parallélépipédique, comme représenté sur la figure 2.20b. Pour faire l'hypothèse d'état de contrainte uniaxiale avec une éprouvette parallélépipédique, la grande longueur doit être environ 5 à 10 fois supérieures aux deux autres dimensions. La direction de traction doit être parallèle à la plus grande dimension de l'éprouvette. De cette manière, il est possible d'imposer un état de contrainte uniaxiale au sein du matériau. Cet état de contrainte peut facilement être calculé à partir de la force exercée par la machine et des dimensions initiales de l'échantillon. Ce test permet donc de connaitre la contrainte en fonction de la déformation du matériau. Le matériau doit à minima être homogène.




(a) Éprouvette haltère pour test de traction uniaxiale.

(b) Éprouvette parallélépipédique pour test de traction uniaxiale.

FIGURE 2.20 – Éprouvette pour test de traction uniaxiale.

Il existe plusieurs manières de calculer la contrainte et la déformation dans le matériau à partir des données expérimentales. Différentes expressions de contrainte et de déformation sont maintenant décrites.

La contrainte peut être exprimée comme la "contrainte nominale" (contrainte de l'ingénieur) ($\frac{F}{S_0}$), ou la "contrainte de Cauchy" (contrainte vraie), ($\frac{F}{S}$) et la déformation comme la "déformation nominale" ($\frac{\Delta L}{L_0}$), "l'élongation" ($\frac{L}{L_0}$) ou encore la "déformation vraie" ($\ln\left(\frac{L}{L_0}\right)$).

Toutes ces expressions de contraintes et déformations sont équivalentes à faibles déformations, mais ne le sont plus aux grandes déformations, il est donc primordial de spécifier systématiquement quelle contrainte et quelle déformation est utilisée. Dans ce travail, la contrainte vraie ainsi que la déformation nominale ont été utilisées.

### 2.9.2 Paramètres étudiés

Le premier paramètre étudié, est le module tangent en fonction de la déformation. Le module tangent est la pente locale de la courbe contrainte déformation. Si la réponse, en termes de contrainte, est linéaire, le module tangent est constant. Si la réponse est non linéaire le module tangent varie avec la déformation. Une augmentation du module tangent en fonction de la déformation indique un transfert de contraintes de la matrice vers les charges. Le module tangent est donc un bon indicateur des interactions charge/matrice.

La déformation à la rupture est la valeur de déformation pour laquelle il y a rupture de l'échantillon. Pour les élastomères chargés cela peut être un bon indicateur de l'état de dispersion des charges dans le matériau. La diminution de la déformation à rupture peut indiquer la présence d'agrégats et/ou d'agglomérats.

En mécanique, l'anisotropie est la propriété d'un matériau qui a un comportement différent en fonction de la direction de sollicitation, en opposition à l'isotropie. L'anistropie est quantifiée pour un même niveau de déformation, entre les orientations initiales INIT0 et INIT90, par un facteur d'anisotropie défini par l'équation 2.12.

$$\eta_{90}^{0} = \frac{\text{contrainte}(0°)}{\text{contrainte}(90°)} \tag{2.12}$$

Un deuxième facteur d'anisotropie est défini entre les orientations initiales INIT45 et INIT90 par l'équation 2.13.

$$\eta_{90}^{45} = \frac{\text{contrainte}(45°)}{\text{contrainte}(90°)} \tag{2.13}$$

Un ratio de contraintes différent sera également utilisé afin de qualifier un phénomène d'accommodation lors des essais cycliques. Ce ratio sera présenté au moment opportun.

Pour pouvoir utiliser les résultats d'un essai de traction uniaxiale, comme mentionné ci-dessus, l'hypothèse d'homogénéité du matériau est nécessaire. Cette hypothèse est vérifiée ici par une mesure de l'homogénéité du champ de déformation grâce à un système de corrélation d'images (DIC) au cours des essais de traction uniaxiale. La méthode DIC est présentée dans le prochain paragraphe ainsi que les équipements utilisés et le protocole expérimental.

### 2.9.3 Corrélation d'images

Cette technique consiste à déterminer le déplacement d'un objet en suivant le déplacement d'un marquage à la surface de cet objet. Le champ de déformation peut être obtenu du champ de déplacement par un calcul local en chaque point. La technique DIC nécessite une ou plusieurs caméras, un dispositif d'éclairage, un logiciel dédié et une méthode pour faire un marquage aléatoire à la surface des éprouvettes.

Un marquage doit être réalisé à la surface de l'échantillon. Ce marquage doit absolument être solidaire de l'échantillon et suivre le mouvement de sa surface au cours de sa déformation, auquel cas, la mesure calculée correspondrait au déplacement du marquage et non de l'échantillon. Le marquage ne doit pas avoir d'orientation préférentielle sinon aucun déplacement ne serait visible lorsque la surface de l'échantillon se déplace dans la direction préférentielle du marquage, et ne doit pas être périodique sinon le déplacement ne serait pas détecté lorsqu'il est égal à une période du marquage. Dans l'idéal, le marquage doit être complètement aléatoire. Pour que le marquage soit le plus "visible" possible, un contraste suffisant entre le marquage et l'échantillon est nécessaire. Quelques exemples de marquages sont présentés sur la figure 2.21.

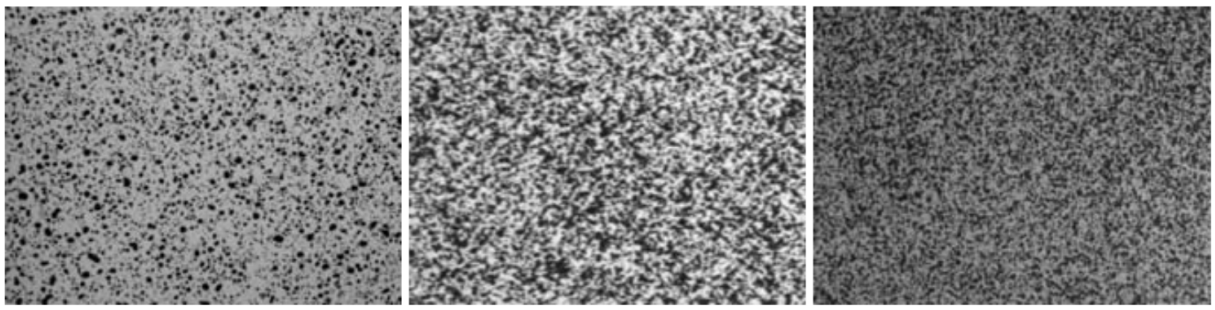


FIGURE 2.21 – Exemple de marquages pour la corrélation d'images [103].

Une fois l'acquisition des images faites pendant l'essai, le logiciel de corrélation d'images ne traite qu'une "zone d'intérêt", définie par l'utilisateur afin de réduire les temps de calcul. L'algorithme découpe virtuellement la zone d'intérêt en "fenêtres de corrélation" paramétrables, aussi nommées "imagettes", comme représenté sur la figure 2.22. Le traitement de deux images successives dans le temps, l'une considérée comme "référence", l'autre comme "déformée", permet de construire le champ de déplacement.

Afin de calculer le champ de déplacement entre deux images successives, l'algorithme réalise une mesure de "similitude" au moyen d'une fonction de minimisation de type somme des moindres carrés, entre une imagette de l'image de référence, et une imagette de l'image déformée (figure 2.22). La fonction de minimisation calcule la somme quadratique des différences de niveaux de gris des pixels des deux imagettes comparées grâce à l'équation 2.14. Lorsque le déplacement est inférieur à la dimension d'un pixel, il est nécessaire d'interpoler entre les positions des pixels, avec 8 bits significatifs pour coder les niveaux de gris, la précision théorique de l'interpolation peut atteindre 1/256 pixel. En réalité la résolution typique en déplacement est de 1/100 pixel [104]. Soit 1 $\mu$m pour un champ de vision de 200 mm $\times$200 mm avec une caméra de 4 Mpixels.

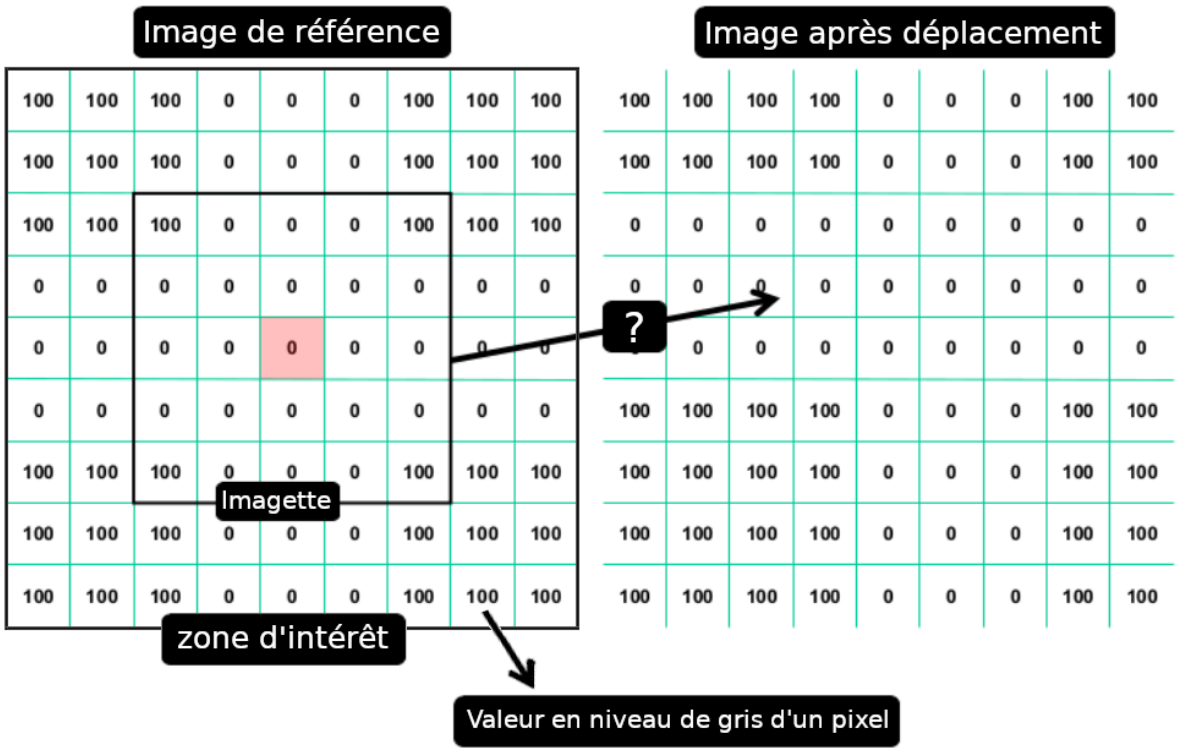



FIGURE 2.22 – Mouvement d'une imagette de l'image de référence à l'image déformée.

$$C(x,y,u,v) = \sum_{i,j=-n/2}^{n/2} \left(I(x+i,y+i) - I^*(x+u+i,y+v+j)\right)^2 \tag{2.14}$$

$C$ est la fonction de corrélation, $x$ et $y$ les coordonnées du pixel central de l'imagette dans l'image de référence, $u$ et $v$ les déplacement suivant $x$ et $y$ respectivement, $n$ la taille de l'imagette, $I$ l'image de référence, $I^*$ l'image déformée, $x+i, y+j$ la valeur du pixel en niveau de gris à la position $x+i$ et $y+j$ dans l'image de référence,$x+u+i, y+v+j$ est la valeur du pixel en niveau de gris à la position $x+u+i$ et $y+v+j$ dans l'image déformée.

### 2.9.4 Équipements

Les essais de traction uniaxiale monotone ont été réalisés avec une machine Shimadzu autograph AGS-X et un capteur de force de 500 N. La machine a été contrôlée en déplacement.

Les essais de traction uniaxiale cycliques ont été réalisés avec une machine MTS Criterion 41. Un capteur MTS LSB.103 de capacité maximale 1000 N a été utilisé. La machine a également été contrôlée en déplacement.

Pour le système de corrélation d'images, une caméra SPIKE F421B de 4,2 Megapixels ainsi que deux projecteurs LED 90W ont été utilisés

L'installation expérimentale pour un essai de traction uniaxiale cyclique est présenté sur la figure 2.23

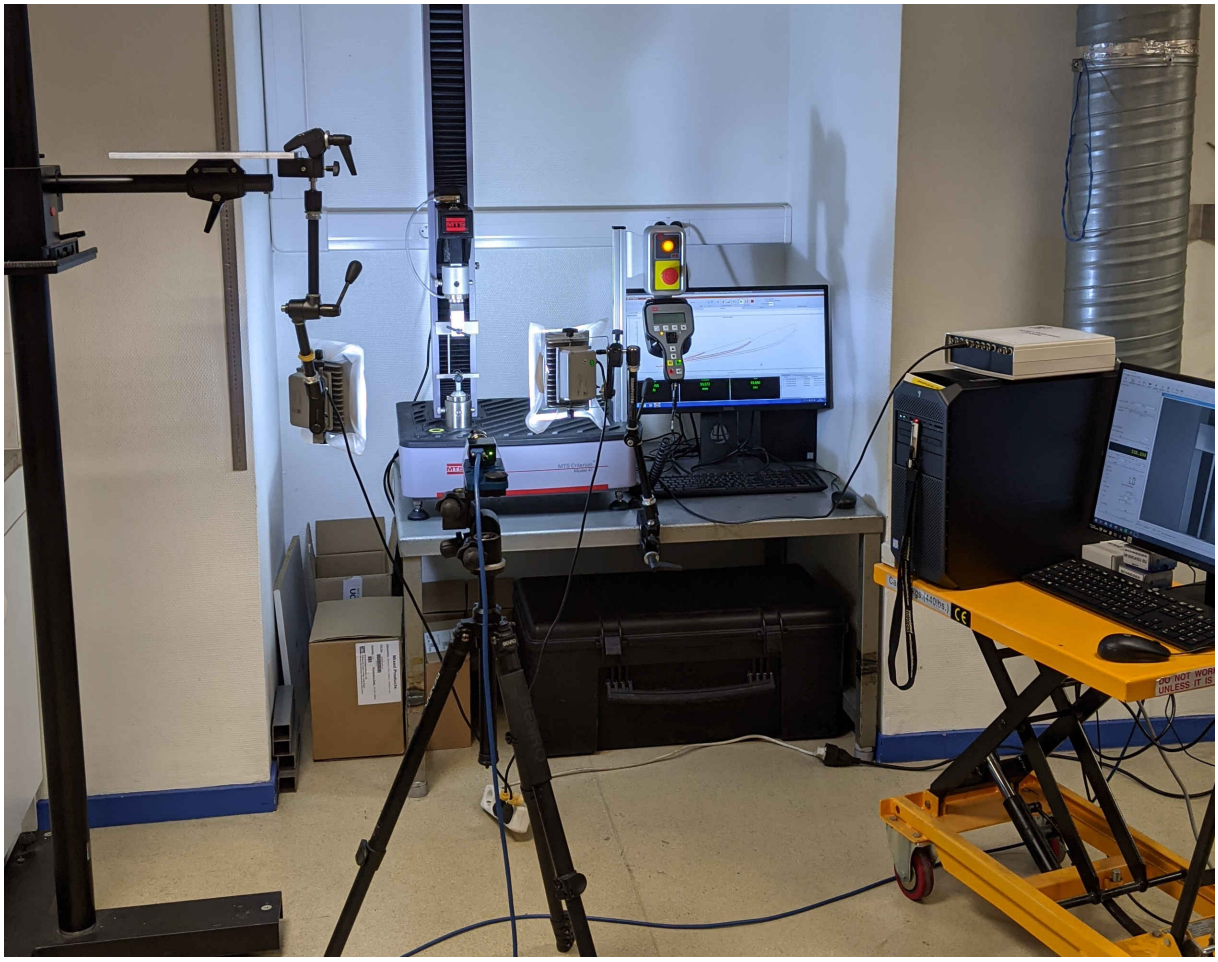


FIGURE 2.23 – Installation expérimentale pour un essai de traction uniaxiale avec le système de corrélation d'images.

### 2.9.5 Protocole

#### Préparation éprouvettes

Des éprouvettes rectangulaires de 4 mm de largeur, de 50 mm de longueur et de l'épaisseur du film extrudé (∼1mm) sont découpées avec une presse Berg & Schmid HK 26000 / 60, dans trois directions : des éprouvettes dans la direction d'extrusion, des éprouvettes dans la direction orthogonale à la direction d'extrusion et des éprouvettes à 45 ° par rapport à la direction d'extrusion, comme représenté sur la figure 2.24.

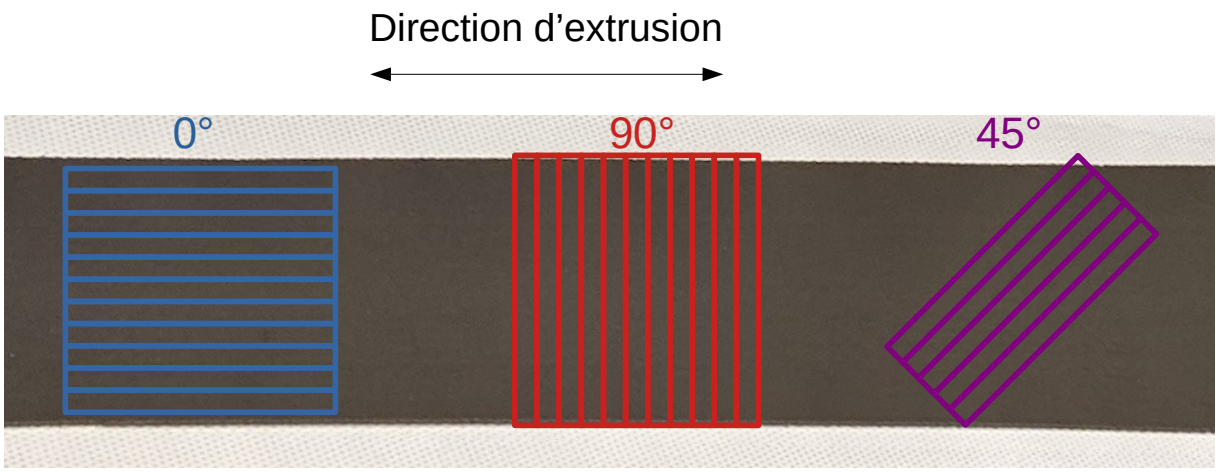



FIGURE 2.24 – Éprouvettes de traction découpées dans le film SBR/MFC extrudé.

### Corrélation d'images

Un marquage est réalisé à la bombe de peinture blanche sur chaque éprouvette comme présenté sur la figure 2.25. Après avoir réglé l'éclairage et la mise au point de la caméra, l'enregistrement des images est déclenché avant l'essai mécanique, pour s'assurer d'avoir au moins une image de l'éprouvette à l'état non déformé. La fréquence d'enregistrement des images est de 8 Hz.



FIGURE 2.25 – Exemple de marquage aléatoire sur une éprouvette SBR/MFC.

### Traction uniaxiale

Le protocole des essais de traction uniaxiale monotone et cyclique est le suivant :

— L'éprouvette est d'abord placée dans le mors du haut de la machine, puis le mors est suffisamment serré pour éviter le glissement de l'éprouvette lors de l'essai, mais pas trop serré pour ne pas la déchirer.
— Le mors du haut est déplacé jusqu'à atteindre une distance de 39 mm du mors du bas.
— L'éprouvette est placée dans le mors du bas puis le mors du bas est serré afin de verrouiller l'éprouvette.
— L'éprouvette a alors tendance à flamber, la position du mors du haut est donc ajustée pour que l'éprouvette soit visuellement droite sans tension. Dans ce cas, la distance entre les deux mors est d'environ 40 mm.

Le test est réalisé à une vitesse de déplacement du mors mobile de 4 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui équivaut à une vitesse de déformation de 10 $\% \cdot \text{s}^{-1}$ environ par rapport à la longueur

initiale de l'éprouvette. La fréquence d'acquisition de la mesure de force et de déplacement est de 33 Hz pour les essais monotones et de 10 Hz pour les essais cycliques.

Le déroulement d'un essai cyclique est présenté sur la figure 2.26. Deux premiers cycles de déformation sont réalisés jusqu'à une valeur de 40 %, puis 2 cycles jusqu'à 80 %, 2 cycles jusqu'à 120 % et enfin 2 cycles jusqu'à 160 %.

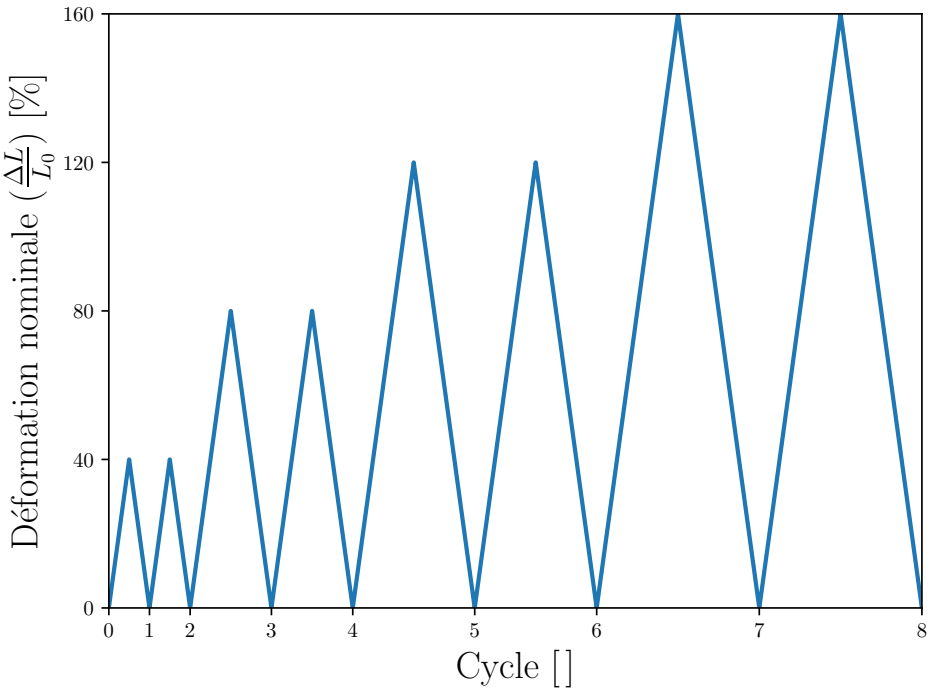



FIGURE 2.26 – Déroulement d'un essai cyclique de traction uniaxiale.

## 2.10 Conclusions

Les méthodes de fabrication du matériau SBR/MFC ont été décrites. Les deux étapes principales du procédé sont le greffage d'un agent de couplage à la surface des MFC, pour permettre la formation d'interactions fortes entre les charges et la matrice, et le mélangeage en phase solide afin d'optimiser la dispersion des charges dans le matériau. Le protocole d'extrusion, afin d'orienter les charges dans le matériau a également été présenté. Ce protocole n'a pas pu être optimisé par manque de quantité de matériau et a été choisi au plus proche du protocole de mélangeage en phase solide au Brabender.

Les essais de caractérisation ont été détaillés. Dans un premier temps les essais de diffraction de rayons X ont été présentés ainsi que les deux fonctions mathématiques ajustées sur les données expérimentales, afin d'extraire automatiquement l'orientation moyenne ainsi que la dispersion d'orientation des MFC dans le matériau. Dans un deuxième temps, les essais de traction uniaxiale monotones et cycliques, ainsi que le protocole de corrélation d'images ont été exposés. Afin de caractériser l'anisotropie du matériau le calcul d'un rapport de contraintes a également été présenté.

Chapitre 3

# Comportement mécanique en grandes déformations et corrélation champ de déformation macro, organisation micro des MFC

*Ce chapitre vise à mieux comprendre les relations structure/propriétés d'un matériau élastomère, renforcé par des particules de facteur de forme élevé, orientées uniaxialement dans le matériau.*

*Dans la première partie, les comportements mécaniques en grandes déformations du matériau non chargé, du matériau chargé sans orientation préférentielle de MFC, et du matériau chargé avec une orientation unidirectionnelle de MFC sont analysés en détail. Cela permet d'étudier l'effet de renfort apporté par l'incorporation de MFC dans une matrice SBR et l'influence de l'orientation des MFC sur les propriétés mécaniques.*

*Ensuite, afin de qualifier la réorientation des charges à l'échelle microscopique au cours de la déformation, des essais de traction ont été réalisés in situ lors de mesures de diffraction de rayons X. Une analyse couplée du comportement mécanique en grandes déformations, et de l'organisation des charges à l'échelle micro est présentée pour 3 différentes orientations initiales de MFC.*

*Enfin, dans la dernière partie, l'analyse du champ de déformation macroscopique à la surface des éprouvettes est présentée. Cela permet d'apporter un élément supplémentaire dans la compréhension du comportement du matériau à l'échelle micro.*

## Contents


3.1 Comportement mécanique en grandes déformations . . . . . **82**
3.1.1 Matériaux non orientés . . . . . 82
3.1.2 Matériaux orientés . . . . . 91
3.1.3 Conclusions . . . . . 101
3.2 Orientation des MFC au cours de la déformation à l'échelle micro . . **101**
3.2.1 Matériau MFC20 . . . . . 103
3.2.2 Matériau MFC15 . . . . . 107

3.2.3 Matériau MFC10 . . . 107
3.2.4 Effet du taux de charges pour l'orientation INIT90 . . . 108
3.2.5 Conclusions . . . 110
3.3 État de déformation et rotation au cours de la déformation à l'échelle macro . . . **110**
3.3.1 Orientation INIT0 . . . 111
3.3.2 Orientation INIT45 . . . 113
3.3.3 Orientation INIT90 . . . 114
3.3.4 Rotation macroscopique . . . 115
3.3.5 Conclusions . . . 116
3.4 Corrélation propriétés mécaniques et orientation des MFC . . . **117**
3.5 Conclusions . . . **119**

## 3.1 Comportement mécanique en grandes déformations

Le but de cette partie est tout d'abord de confirmer l'effet de renfort de MFC dans une matrice SBR jusqu'à des taux de charges élevés (25 vol.%), ensuite de vérifier l'orientation des MFC dans la direction d'extrusion par l'analyse de l'anisotropie des propriétés mécaniques de films extrudés, et enfin d'étudier l'influence de l'orientation des MFC et du taux de charges sur le comportement mécanique en grandes déformations des matériaux extrudés.

Des matériaux ont été fabriqués avec ou sans étape d'extrusion. Le comportement mécanique en grandes déformations des matériaux extrudés et non extrudés ont été caractérisés par des essais monotones de traction uniaxiale. Cette partie est séparée en deux sous parties, la première décrit brièvement le comportement mécanique du matériau sans charge puis discute le comportement mécanique en grandes déformations et les effets de renfort du SBR par les MFC orientées aléatoirement dans le matériau. La deuxième partie traite de l'anisotropie mécanique induite par l'orientation des MFC majoritairement dans une direction au sein du matériau.

Dans ce document, l'anisotropie "initiale", est l'anisotropie observée sur un matériau vierge de toute sollicitation, en opposition à une anisotropie "induite" par certaines sollicitations.

### 3.1.1 Matériaux non orientés

#### Matériaux non chargés

Dans un premier temps, le matériau de référence (MFC0) est présenté. Le matériau de référence est un matériau sans charge, mélangé au brabender, puis extrudé et vulcanisé (cf. mode opératoire chapitre 2). Les éprouvettes nommées INIT0 ont été découpées dans la direction d'extrusion, alors que les éprouvettes nommées INIT90 ont été découpées dans la direction transversale, comme présentées sur la figure 3.1.

Afin de caractériser le comportement mécanique du matériau, des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur les éprouvettes INIT0 et INIT90.

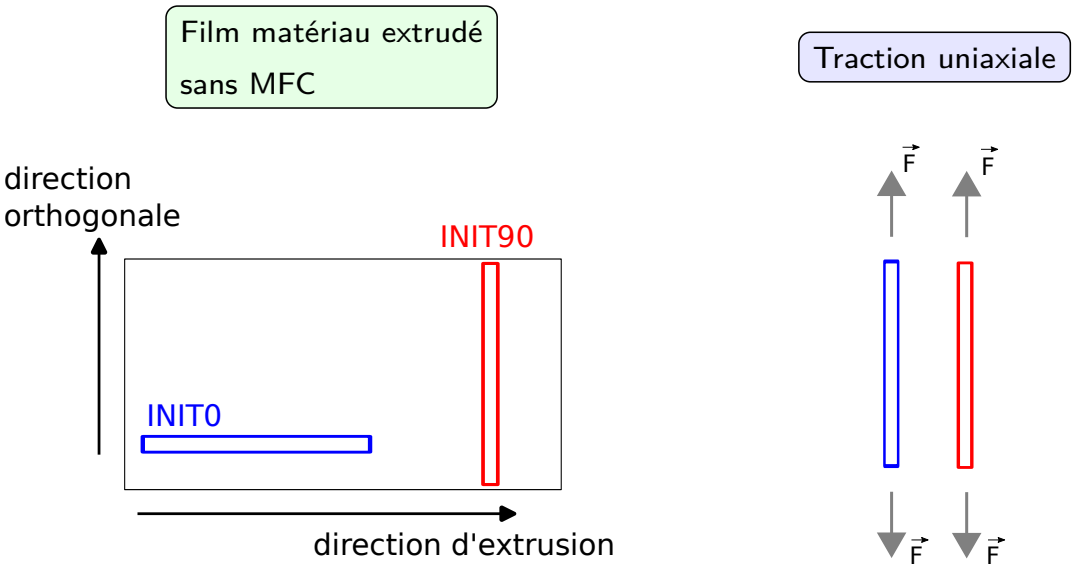



FIGURE 3.1 – Schéma du découpage des éprouvettes dans 2 directions orthogonales pour les essais de traction uniaxiale sur matériau de référence MFC0.

Pour simplifier l'identification des différents matériaux, les matériaux SBR/MFC sont nommés en fonction de la fraction volumique de MFC incorporée. Les matériaux sont identifiés MFCx avec x la fraction volumique de MFC.

La figure 3.2 présente la contrainte en fonction de la déformation pour le matériau sans charge (MFC0), et pour des éprouvettes découpées dans deux directions orthogonales. La réponse du matériau sans charge est quasi linéaire isotrope. Il est possible d'observer une réponse non-linéaire, sur certaines matrices non chargées comme le caoutchouc naturel par exemple, qui est causée par une cristallisation sous contrainte du matériau [62]. Le caoutchouc styrène butadiène ne cristallise pas sous contrainte [105], la réponse linéaire du matériau MFC0 est donc en accord avec le comportement du SBR décrit dans la littérature.

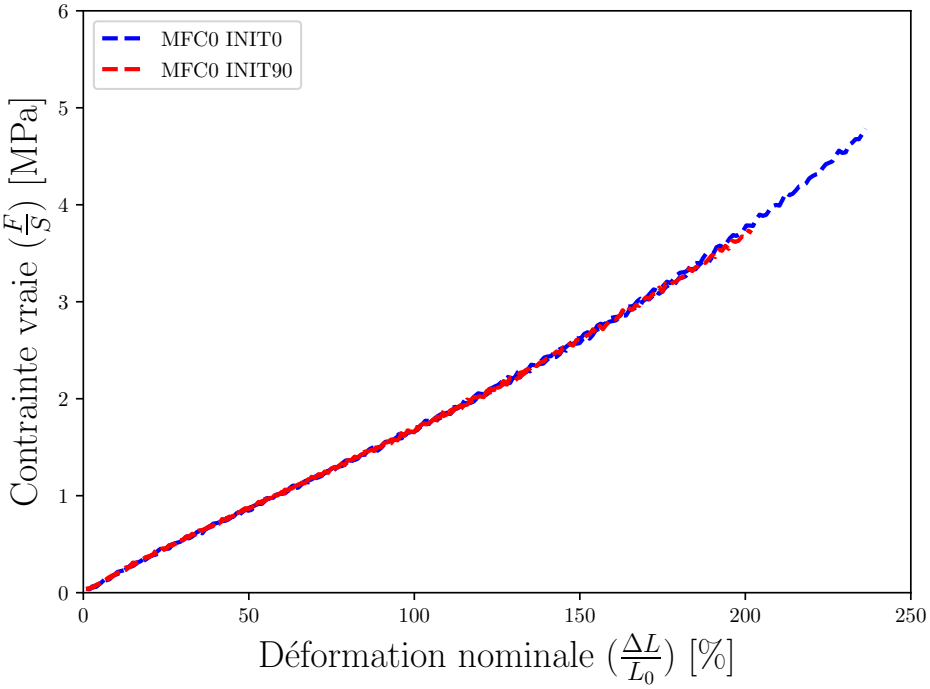



FIGURE 3.2 – Comportement mécanique en traction uniaxiale du matériau de référence MFC0 pour les 2 orientations initiales INIT0 et INIT90.

La réponse isotrope du matériau MFC0 montre quant à elle que l'étape d'extrusion n'induit pas d'orientation préférentielle significative pour le matériau sans charge. Dans la suite du document, ce matériau est donc utilisé comme matériau de référence pour les matériaux non extrudés, comme pour les matériaux extrudés.

### Matériaux chargés

Comme discuté dans la partie 1, le terme renfort employé dans ce document signifie une augmentation de la rigidité du matériau, éventuellement de l'élongation à rupture ainsi qu'un redressement du module tangent aux grandes déformations.

Le renfort d'une matrice SBR par des MFC orientées de manière aléatoire, a déjà été reporté, mais uniquement jusqu'à un taux de charge maximum de 20 vol.% [68, 93]. Les objectifs de cette sous-partie sont, d'une part, de vérifier le renfort de l'élastomère par les MFC, grâce à la caractérisation du comportement du matériau en grandes déformations, et d'autre part, de caractériser l'influence du taux de MFC, jusqu'à un taux de 25 vol.%. Des essais monotones de traction uniaxiale ont été réalisés sur les matériaux non extrudés, donc a priori sans orientation préférentielle. Les paramètres sélectionnés afin de décrire le comportement mécanique ont été présentés dans la partie précédente (cf. partie 2.9). La caractérisation du comportement des matériaux non extrudés permet également de valider les effets de renfort, avant de produire des matériaux orientés.

Les matériaux appelés "non orientés" sont les films pressés et vulcanisés directement après l'étape de mélangeage au brabender, sans passer par l'étape d'extrusion (cf. mode opératoire chapitre 2). Afin de vérifier qu'aucune orientation préférentielle n'est présente

dans ces matériaux, les essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes découpées dans 2 directions orthogonales, nommées “direction1” et “direction2“, comme présenté sur la figure 3.3.

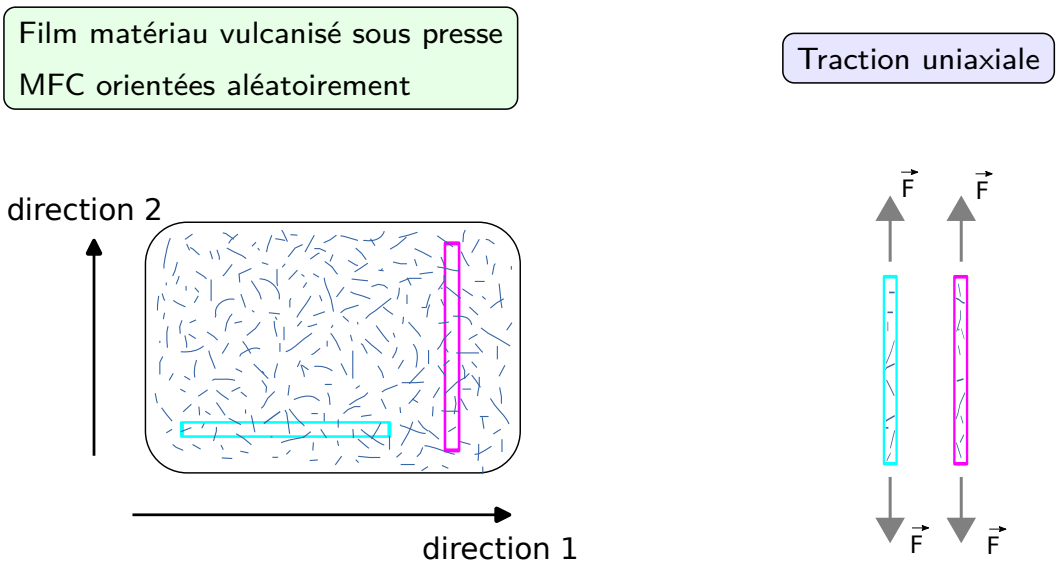



FIGURE 3.3 – Représentation des films pressés de matériaux non orientés, et des 2 directions orthogonales utilisées pour découper les éprouvettes de traction. (Nb : La schématisation simple des MFC n’est pas à l’échelle, mais indique leur hypothétique orientation aléatoire dans le plan du film)

### Hyperélasticité

L’hyperélasticité est la capacité d’un matériau à subir de grandes déformations réversibles. Cette propriété est souvent retrouvée pour les caoutchoucs naturels, les élastomères synthétiques, les polymères, ou encore certains tissus mous du corps humain [106].

La figure 3.4 présente la contrainte en fonction de la déformation pour les matériaux MFC10, MFC15, MFC20 et MFC25, ainsi que pour le matériau de référence MFC0.

Pour les matériaux MFC10, MFC15 et MFC20, un comportement hyperélastique typique d’élastomère chargé est observé sur la figure 3.4, avec de grandes déformations (∼300 %), et une non-linéarité. Il doit être mentionné ici, que le comportement du matériau n’est pas parfaitement hyperélastique. D’autres phénomènes comme la viscoélasticité, la plasticité et l’effet Mullins [107], par exemple, sont présents. Ces phénomènes sont discutés dans le chapitre suivant. Dans une première approximation, le comportement est considéré comme hyperélastique.

Lorsque les interactions charge/matrice sont limitées, dans le cas du greffage d’un agent de recouvrement à la surface des MFC qui permet une bonne dispersion des charges mais pas la formation de liaisons fortes avec la matrice, une réponse linéaire est observée [68]. De plus, le SBR ne cristallise pas sous contrainte, cela démontre que le comportement

mécanique observé, est bien la conséquence d'une part, d'une bonne dispersion des MFC au sein du matériau, et d'autre part, de bonnes interactions charge/matrice.

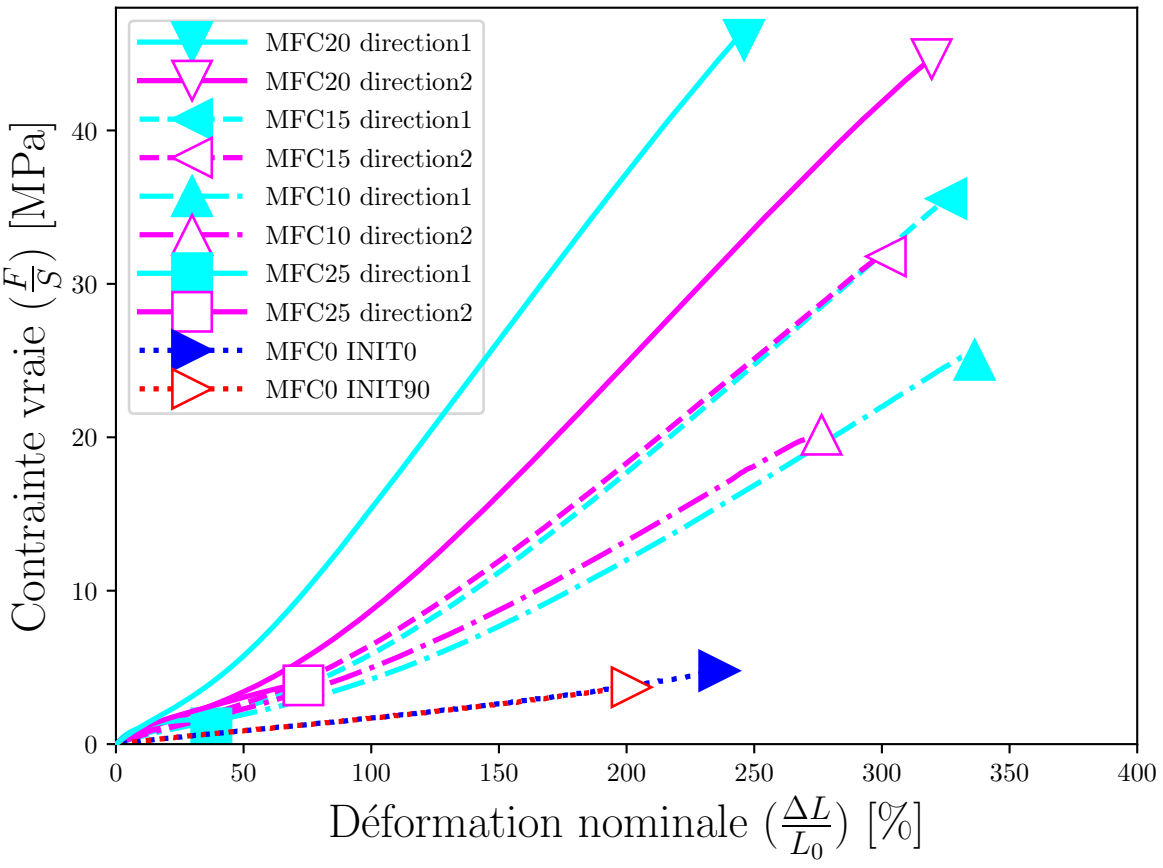



FIGURE 3.4 – Comparaison du comportement mécanique en traction uniaxiale des directions 1 et 2 pour les matériaux avec les MFCs orientées de façon aléatoire et des directions INIT0 et INIT90 pour le matériau de référence MFC0.

Comme vu précédemment dans le chapitre 1 sur la bibliographie, les contraintes de cisaillement ont tendance à orienter les charges dans une direction préférentielle [82]. Le procédé de fabrication des films par pressage, décrit dans le chapitre 2.7, induit des contraintes de cisaillement à la matière, et dans certains cas, peut inférer une orientation préférentielle aux charges dans le matériau. Sur la figure 3.4, la réponse isotrope des matériaux MFC10 et MFC15 indique une orientation des charges statistiquement équiprobable dans toutes les directions, au moins dans le plan des films.

L'anisotropie observée entre les directions 1 et 2 pour le matériau MFC20 est répétable sur trois essais réalisés pour chaque direction. Cette anisotropie pourrait être due à l'orientation des MFC dans une direction préférentielle. Cette orientation se produit très certainement lors de l'étape de vulcanisation sous presse, à cause d'une répartition manuelle de la matière dans le moule de manière non idéale. En réalité, lorsque les charges renforçantes ont un facteur de forme élevé, il est assez compliqué de fabriquer un film plat, parfaitement isotrope par un procédé de moulage sous pression. La plupart des procédés de mise en forme d'élastomères à l'état solide : moulage, calandrage ou extrusion

par exemple, induisent des contraintes de cisaillement et donc ont tendance à orienter les charges dans certaines directions. Si les charges ont un faible facteur de forme, comme les charges classiques telles que le noir de carbone ou la silice, cela n'a pas de réels effets. En revanche, si les charges ont un facteur de forme élevé, comme les MFC, cela induit une anisotropie. De plus, l'augmentation du taux de charges induit une augmentation de la viscosité du matériau, ce qui induit une augmentation du cisaillement et donc de l'orientation des charges. Donc plus le taux de charges est élevé, plus il est difficile d'obtenir un matériau sans aucune orientation préférentielle. Cette anisotropie "non souhaitée" dans le cas du matériau MFC20, à néanmoins pour intérêt de démontrer la faisabilité d'une anisotropie mécanique, grâce à l'orientation de MFC induite par des forces de cisaillement lors du procédé de fabrication du matériau.

Pour le matériau MFC25, une chute brutale de la contrainte à la rupture et de la déformation à rupture est observée sur la figure 3.4. Alors que les matériaux MFC10, MFC15 et MFC20 ont une contrainte à la rupture de 21 MPa, 34,2 MPa et 45,2 MPa, respectivement, elle n'est que de 2,8 MPa pour le matériau MFC25. La déformation à rupture du matériau MFC25 est de 61 % alors qu'elle est respectivement de 301 %, 318 % et 290 % pour les matériaux MFC10, MFC15 et MFC20. Le tableau 3.1 récapitule les valeurs caractéristiques des propriétés mécaniques des matériaux non orientés.

Une diminution des propriétés mécaniques, au-delà d'un certain taux de charges, pour des taux de charges assez faibles a déjà été reportée dans la littérature, à partir de 4 pourcentage de caoutchouc équivalent (pce) pour un matériau SBR renforcé par des nanocristaux de cellulose bactérienne [79], et à partir de 1.9 vol.% pour un caoutchouc acrylonitrile-butadiène carboxylé (XNBR) renforcé par des oxydes de graphème (GO) [34]. Cette chute des propriétés mécaniques est attribuée à une diminution de la qualité de dispersion des charges, et la formation d'agrégats au-delà d'un certain taux de charges. Avec le même protocole de fabrication que celui utilisé ici, c'est-à-dire le mélangeage en phase solide, 20 vol.% de MFC a déjà été incorporé dans une matrice SBR sans observer une chute des propriétés mécaniques [68], mais à notre connaissance 25 vol.% n'a jamais été reporté. La chute des propriétés mécaniques observée sur le matériau MFC25 indique que la limite de dispersibilité, pour ce matériau et ce procédé de fabrication, est comprise entre 20 vol.% et 25 vol.%. Les différentes méthodes de préparation peuvent expliquer les différences entre les taux de charges pour lesquels les propriétés mécaniques diminuent. Par rapport à d'autres méthodes de fabrication comme la polymérisation *in situ*, ou l'évaporation de solvant, la méthode utilisée ici, le mélangeage en phase solide, induit des forces de cisaillement importantes au matériau, ce qui permet la séparation des agrégats les plus gros, et l'obtention de bonnes propriétés mécaniques à des taux de charges élevés. D'autres paramètres sont également à prendre en compte comme la compatibilité entre les charges et la matrice ou le facteur de forme des charges utilisées [4].

Il est également possible que la morphologie des MFC soit la cause de cette chute des propriétés mécaniques et non leur dispersion dans la matrice. Les MFC ont une morphologie longue et tortueuse, l'augmentation du taux de charges favorise leur enchevêtrement, ce qui peut rendre plus difficile le mélangeage avec l'élastomère et conduire à des charges directement en contact, sans que l'élastomère puisse faire le lien.

Le matériau MFC25 n'ayant que très peu d'intérêt d'un point de vue mécanique, il n'est plus présenté dans la suite du document.

| | $\sigma_r$ [MPa] | $\varepsilon_r$ [%] | $E_T50$ [MPa] | $E_T100$ [MPa] | $E_T200$ [MPa] |
|---|---|---|---|---|---|
| MFC0 | 4,2 ±0,54 | 220 ±18 | 1,6 ±0,01 | 1,75 ±0,02 | 2,63 ±0 |
| MFC10 | 21 ±2,94 | 301 ±25 | 3,8 ±0,48 | 5,71 ±0,66 | 8,86 ±0,74 |
| MFC15 | 34,2 ±5,59 | 318 ±35 | 5,91 ±0,28 | 9,77 ±0,21 | 13,73 ±0,19 |
| MFC20 | 45,2 ±0,75 | 290 ±32 | 11,16 ±3,1 | 13,66 ±0,82 | 19 ±1,39 |
| MFC25 | 2,8 ±1,3 | 61 ±17 | 4,57 ±0,04 | - | - |

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif pour les matériaux non orientés. $\sigma_r$ est la contrainte à rupture, $\varepsilon_r$ est la déformation à rupture, $E_TX$ est le module tangent calculé à la valeur de déformation X.

### Effets de renfort

Pour caractériser les effets de renfort d'un élastomère, il est possible de tracer le module tangent en fonction de la déformation, comme présenté sur la figure 3.5 pour le matériau de référence MFC0, et les matériaux non extrudés MFC10, MFC15 et MFC20. Cette représentation a l'avantage de pouvoir facilement caractériser les interactions charge/matrice, puisque la non-linéarité, causée par ces interactions, se distingue par l'augmentation du module tangent aux grandes déformations.

Expérimentalement, une fois l'éprouvette mise en place dans les mors de la machine, avant le début d'un essai de traction, l'état zéro déformation zéro contrainte n'est pas facile à obtenir et souvent le début des courbes ne coïncide pas parfaitement avec l'origine du graphe contrainte/déformation. Sur la figure 3.5, la première partie grisée de la courbe ($< \sim$5 % de déformation) n'est pas représentative en raison des erreurs relatives élevées à ces faibles niveaux de déformation provenant de l'expérience.

Pour le matériau de référence MFC0, le module tangent est quasiment constant avec la déformation, ce qui représente une réponse linéaire en termes de contraintes en fonction de la déformation.

Une importante évolution du module tangent avec la déformation est observée pour les matériaux chargés, MFC10, MFC15 et MFC20, conséquence d'une réponse non linéaire. Sur la figure 3.5, une première partie décroissante du module tangent en fonction de la déformation est observée pour les matériaux chargés. Après le passage par un minimum, autour de $\sim$30 % de déformation, le module tangent augmente avec la déformation. La pente du module tangent, sur cette partie croissante, augmente avec le taux de charges. Aux plus grandes déformations, une diminution du module tangent est constatée avant la rupture des échantillons.

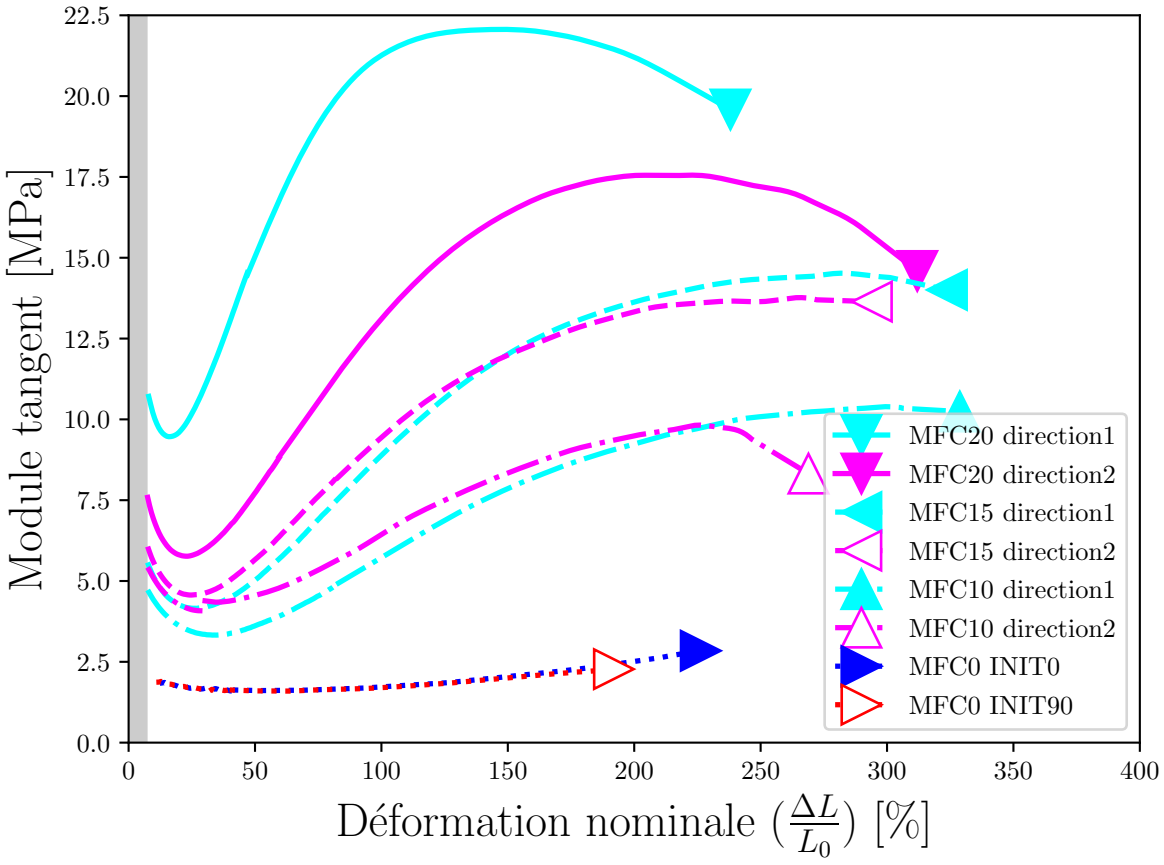



FIGURE 3.5 – Effet de renfort pour les matériaux MFC0, MFC10, MFC15 et MFC20 dans les 2 directions orthogonales étudiées. La première partie grisée de la figure représente la zone pour laquelle les courbes ne sont pas représentatives à cause des erreurs relatives élevées à ces faibles niveaux de déformation.

Pour les matériaux chargés, le comportement aux faibles déformations ( $< \sim$30 %) est dominé par le réseau de charges. La diminution du module tangent, aux faibles déformations, est causée par la réorganisation/destruction du réseau de charges [108–110]. Ce phénomène, très courant dans les matériaux élastomères chargés, est nommé “effet Payne”, d’après Payne [111] qui a largement étudié le phénomène.

Un décalage du minimum du module tangent vers de plus faibles déformations avec l’augmentation du taux de charges est également observé. Cela indique que le transfert de contraintes de la matrice vers les charges se fait à de plus faibles valeurs de déformation. L’augmentation du taux de charges induit une diminution de la distance entre 2 points de réticulation, ce qui entraine un transfert de contraintes à de plus faibles valeurs de déformation.

Aux plus grandes déformations ( $> \sim$30 %), le réseau de charges ne contribue plus au renfort de la matrice, seul le renfort hydrodynamique et les interactions charge/matrice sont possibles [108]. Le redressement du module tangent aux grandes déformations est donc la conséquence des interactions charge/matrice, notamment à travers le mécanisme d’amplification des déformations, induit par l’introduction de particules rigides qui ne

partage pas la déformation macroscopique imposée avec la matrice souple [6]. L'augmentation du phénomène d'amplification des déformations avec la hausse du taux de charges peut expliquer l'augmentation de la pente du module tangent avec l'augmentation du taux de charges.

Le module tangent passe également par un maximum puis diminue avant la rupture des éprouvettes. Cela est plus marqué avec l'augmentation du taux de charges et peut être dû à une décohésion entre les charges et la matrice. Lors de la fabrication du matériau, une partie des chaines de l'élastomère peuvent être emprisonnées au sein des agrégats de charges. Cette partie des chaines de l'élastomère ne contribue pas au comportement élastique du caoutchouc, puisque leur mobilité est nulle. Cette fraction de chaines macromoléculaires est nommée "gomme occluse". La libération d'une partie de gomme occluse [112], initialement piégée au sein des agrégats, à partir d'un certain taux de déformation peut expliquer en partie la diminution du module tangent au delà d'une certaine déformation.

Pour le matériau MFC20, il est raisonnable de penser que les MFC sont initialement plus orientées dans la direction de traction pour l'éprouvette "direction1" que pour l'éprouvette "direction2". Il est difficile d'analyser ces résultats sans aborder le sujet de l'anisotropie du matériau. Cette analyse est présentée dans la partie suivante, sur les matériaux orientés.

**Conclusions**

Des MFC ont été incorporées dans une matrice SBR jusqu'à un taux de 25 vol.%. Une augmentation simultanée du module tangent, pour toutes les valeurs de déformation, et de la déformation à rupture a été observée jusqu'à 20 vol.% de MFC. Cela conduit à une augmentation de la contrainte à rupture par rapport à la matrice non chargée de 500 %, 814 % et 1076 %, respectivement pour les matériaux chargés avec 10 vol.%, 15 vol.% et 20 vol.% de MFC. Ces résultats sont attribués notamment à de bonnes interactions charge/matrice, liées à la présence de l'agent de couplage greffé à la surface des MFC.

Pour le matériau chargé avec 25 vol.% de MFC, une chute de la déformation à rupture a été constatée (environ 28 % de la déformation à rupture de la matrice pure), et un niveau de contrainte inférieur par rapport au matériau MFC20 pour toutes les valeurs de déformation. Cela indique soit que l'enchevêtrement des charges est trop important, due à leur morphologie, ce qui limite leurs interactions avec la matrice, soit une difficulté du procédé de fabrication à disperser 25 vol.% de MFC dans la matrice, et donc la formation d'agrégats trop important pour obtenir des effets de renfort. L'optimisation du protocole de fabrication (temps, vitesse et température de mélangeage, etc.) pourrait permettre d'améliorer le mélangeage des charges et de l'élastomère, afin d'obtenir des effets de renfort satisfaisants, à des taux de charges plus élevés.

Les résultats mécaniques, en termes de renfort sur les matériaux non extrudés, ont permis de valider le protocole de fabrication, puisqu'ils sont cohérents avec de précédents travaux de la littérature [68]. La validation du protocole permet ensuite de s'intéresser à l'orientation des MFC au sein du matériau, afin d'obtenir un comportement initialement anisotrope.

L'anisotropie mécanique, observée sur un film vulcanisé sous presse, permet de démontrer la faisabilité de l'obtention d'un comportement initialement anisotrope, grâce à

l'orientation de MFC dans le SBR cru, induite par les forces de cisaillement du procédé de fabrication. Même si cette orientation préférentielle de MFC n'est observée que pour le matériau MFC20, elle n'est a priori pas due au taux de charges élevé, mais à la manière dont ont été disposé les morceaux de matière dans le moule lors du pressage. Il est tout de même possible que l'augmentation du taux de charges favorise leur orientation lors du procédé de fabrication [23], et qu'il soit donc plus difficile d'obtenir un matériau isotrope à taux de charges plus élevé.

### 3.1.2 Matériaux orientés

Obtenir un comportement hyperélastique, initialement anisotrope pour un élastomère renforcé n'est pas simple. Il faut d'abord parvenir à renforcer correctement l'élastomère avec des particules de facteur de forme élevé, ensuite, il faut réussir à orienter les charges dans une direction, et enfin à conserver cette orientation dans le matériau final.

Dans cette deuxième sous-partie, l'anisotropie est étudiée sur les matériaux extrudés. Le comportement initialement anisotrope, en grandes déformations d'un élastomère chargé, reste très peu décrit dans la littérature. Un tel comportement a été reporté pour plusieurs matériaux [113] dont un élastomère thermoplastique avec une orientation préférentielle induite par le procédé de fabrication industriel, un silicone étiré lors de l'étape de vulcanisation qui induit également une orientation préférentielle, et une matrice poly(éthyle acrylate) renforcé par des nanocristaux de cellulose (CNC) orientés uniaxialement [83]. L'influence du taux de charge sur l'anisotropie des propriétés mécaniques n'a été reportée que très récemment pour un caoutchouc naturel renforcé par des CNC [81], ou un caoutchouc nitrile-butadiène acrylique (NBR) renforcé par des particules de graphène [114]. Les données se limitent à de faibles taux de charges ($< 8$ pce), et des valeurs ponctuelles de certaines propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, déformation à rupture, module à 100 % de déformation).

Dans la suite de ce document, les courbes contrainte/déformation, ainsi que module tangent/déformation sont présentées. L'influence du taux de charges sur le comportement anisotrope en grandes déformations est analysée pour 3 taux de charges, 10 vol.%, 15 vol.% et 20 vol.%, et 3 orientations initiales de MFC, 0°, 45° et 90° par rapport à la direction de traction, nommées respectivement "INIT0", "INIT45" et "INIT90". La figure 3.6 présente le schéma d'un film extrudé de matériau SBR/MFC, ainsi que les éprouvettes découpées pour les essais de traction.

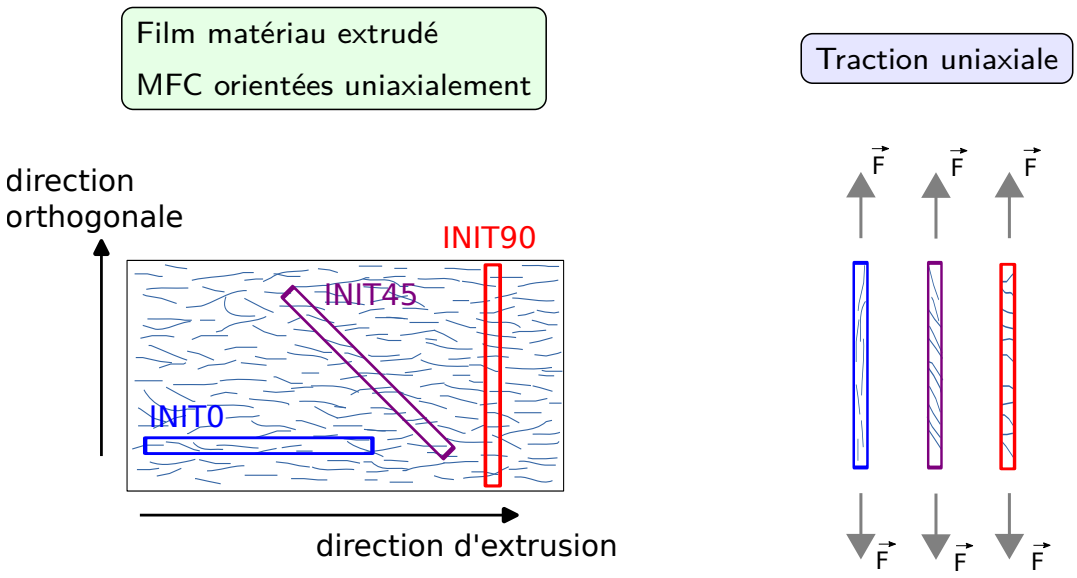



FIGURE 3.6 – Schématisation du film extrudé pour les matériaux chargés et orientés. Représentation des éprouvettes découpées dans 3 directions différentes pour les essais de traction uniaxiale. (Nb : La schématisation simple des MFC n'est pas à l'échelle, mais indique leur hypothétique orientation majoritairement dans la direction d'extrusion et dans le plan du film)

### Influence de l'orientation initiale des charges

La figure 3.7 présente la contrainte et le module tangent en fonction de la déformation, pour les 3 taux de charges MFC10, MFC15 et MFC20, et les 3 orientations initiales de MFC, INIT0, INIT45, et INIT90, ainsi que pour le matériau de référence.

Une anisotropie est observée entre les 3 orientations initiales de MFC. Le phénomène est amplifié par l'augmentation du taux de charges. Pour le matériau MFC10 (figures 3.7a et 3.7b), les courbes des éprouvettes INIT45 et INIT90 sont quasiment confondues.

Comme vue dans la partie précédente, la réponse du matériau extrudé sans charge est isotrope, cela implique que le procédé d'extrusion n'induit pas d'anisotropie. L'anisotropie des matériaux chargés est donc la conséquence de l'orientation des MFC majoritairement dans la direction d'extrusion.

**Anisotropie** L'anisotropie peut avoir plusieurs origines. Tout d'abord, les charges anisotropes ont des caractéristiques mécaniques différentes dans leur direction axiale et transversale. Dans le cas des MFC, il existe un facteur ∼10 entre le module d'Young dans la direction axiale (115 GPa - 220 GPa) [71–73] et transversale (15 GPa) [72].

D'autre part, les charges initialement désalignées par rapport à la direction de traction ont tendance à tourner pour s'orienter vers la direction de traction [115, 116]. Cette rotation des charges au cours de la déformation, peut donner l'opportunité au système

de se réorganiser de manière favorable, ce qui peut également contribuer à l'anisotropie entre les différentes orientations initiales de MFC.

Les MFC alignées dans la direction de traction apportent donc plus de renfort. À taux de déformation équivalent, une différence de quantité de MFC alignées dans la direction de traction, entre les éprouvettes INIT0, INIT45 et INIT90 peut expliquer l'anisotropie observée. Pour chaque orientation initiale de MFC, cette quantité évolue avec la déformation puisque.

**Contrainte à rupture** Sur la figure 3.7, une augmentation de la contrainte à la rupture est observée lorsque les MFC sont initialement orientées vers la direction orthogonale à la direction de traction, pour les trois taux de charges MFC10, MFC15 et MFC20. Le tableau 3.2 récapitule la valeur moyenne ainsi que l'écart type des principales propriétés mécaniques de ces trois matériaux.

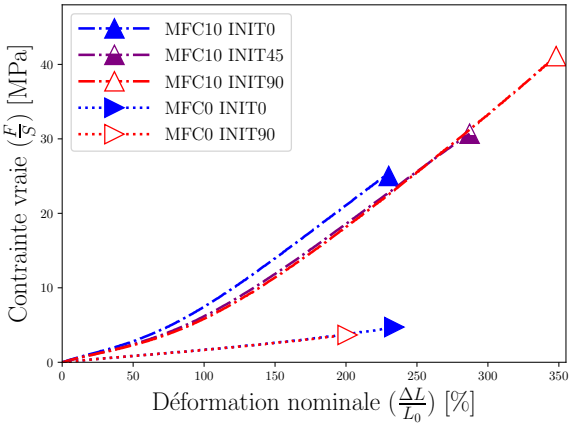
| | | $\sigma_r$ [MPa] | $\varepsilon_r$ [%] | $E_T$min [MPa] | $\varepsilon(E_T\text{min})$ [%] | $E_T$max [MPa] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MFC10 | INIT0 | 24,3 ±0,8 | 223 ±8 | 5,3 ±0,1 | 21,9 ±1 | 14,3 ±0,1 |
| | INIT45 | 30 ±0,7 | 283 ±5 | 4,5 ±0,1 | 25 ±1 | 14 ±0,1 |
| | INIT90 | 38,2 ±3 | 329 ±20 | 4,3 ±0,1 | 24,9 ±1 | 16,2 ±0,3 |
| MFC15 | INIT0 | 23,3 ±4,9 | 145 ±23 | 8,5 ±0,1 | 16,2 ±0,9 | 20,8 ±0,4 |
| | INIT45 | 31,9 ±0,7 | 217 ±6 | 6,6 ±0,1 | 18 ±0,9 | 19 ±0,1 |
| | INIT90 | 44 | 295 | 5,7 | 24 | 18,8 |
| MFC20 | INIT0 | 25,2 | 132 | 11,3 | 14,9 | 23,8 |
| | INIT45 | 35,5 ±1 | 197 ±5 | 8,8 ±0,1 | 17,4 ±0,5 | 22,4 ±0,1 |
| | INIT90 | 42,7 ±1,4 | 268 ±7 | 7 ±0,1 | 21,1 ±1,2 | 19,8 ±0,1 |

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif pour les matériaux orientés. $\sigma_r$ est la contrainte à rupture, $\varepsilon_r$ est la déformation à rupture, $E_T$max est le module tangent maximum, $E_T$min est le module tangent minimum, $\varepsilon(E_T\text{min})$ est la valeur de déformation où le module tangent est minimum.

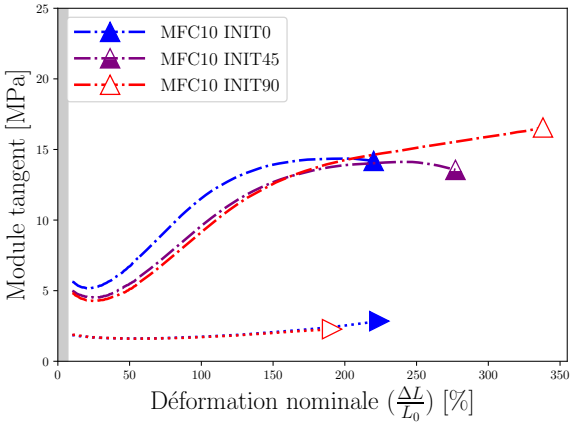
Deux théories ont été proposées pour expliquer l'augmentation de la contrainte à la rupture des élastomères renforcés. D'une part, la contrainte à la rupture augmente, lorsque les chaines macromoléculaires de l'élastomère ont sensiblement la même longueur, et supportent sensiblement la même contrainte [117]. D'autre part, la contrainte à la rupture augmente avec l'évolution de la répartition des contraintes, lorsqu'une ou plusieurs chaines de l'élastomère rompent [118]. Cette deuxième théorie n'est correcte, que s'il y a de fortes interactions charge/matrice [119]. Ces deux théories, s'appuient donc sur une meilleure répartition des contraintes entre les chaines macromoléculaires de l'élastomère, pour expliquer l'augmentation de la contrainte à la rupture.

Dans le cas du matériau SBR/MFC, l'augmentation de la contrainte à la rupture, observée pour les éprouvettes INIT90 par rapport aux éprouvettes INIT45 et INIT0, indique que les contraintes sont mieux réparties entre les chaines de l'élastomère lorsque les MFC sont initialement le plus désalignées par rapport à la direction de traction. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux de la littérature [114].

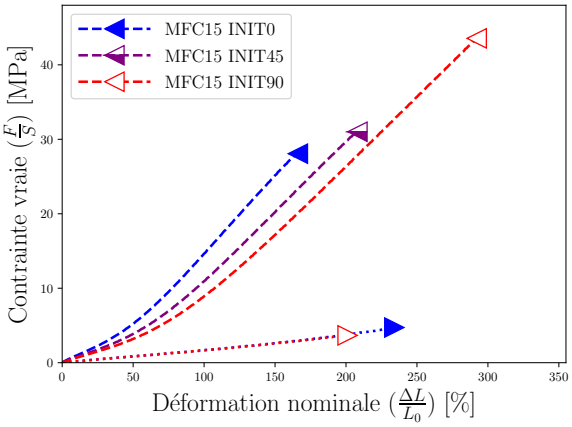
**Déformation à rupture** Quel que soit le taux de charges, une augmentation de la déformation à rupture est observée pour les éprouvettes avec les MFC les plus désalignées par rapport à la direction de traction (figures 3.7a, 3.7c, 3.7e, et tableau 3.2). C'est également ce qui est observé pour d'autres travaux sur des élastomères anisotropes [23, 83, 114]. Le phénomène de rotation des charges lors de la déformation peut induire une augmentation de la déformation à rupture, puisque cela implique une meilleure répartition des contraintes.



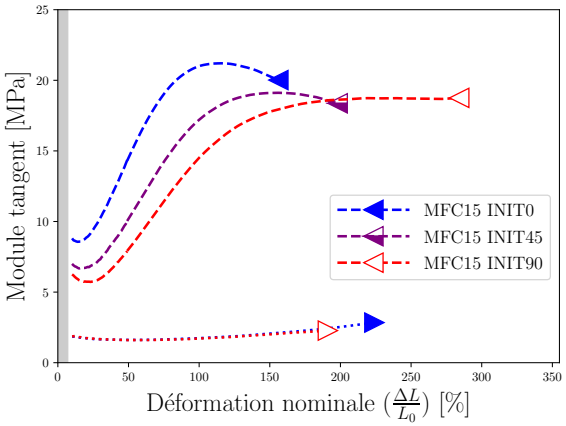

(a) MFC10



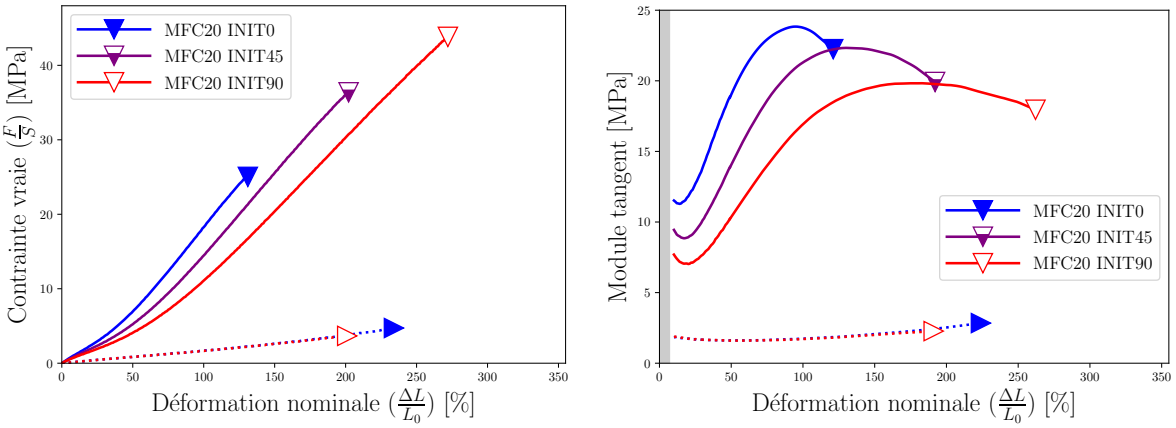

(b) MFC10




(c) MFC15




(d) MFC15




(e) MFC20 (f) MFC20

FIGURE 3.7 – Comportement mécanique en traction uniaxiale des matériaux MFC0, MFC10, MFC15 et MFC20, pour les orientations initiales de MFC INIT0, INIT45 et INIT90.

**Module tangent** De manière générale, une légère diminution du module tangent est observée, entre 0 % et ∼20 % de déformation, sur les figures 3.7b, 3.7d et 3.7f. Comme pour les matériaux non extrudés décrits dans la partie précédente, le comportement aux faibles déformations est dominé par le réseau de charges, et la diminution initiale du module tangent est due à la restructuration/destruction de ce réseau.

Pour chaque taux de charges, le module tangent aux faibles déformations ($E_T$min), est plus élevé lorsque les MFC sont initialement orientées dans la direction de traction. Cette augmentation peut être expliquée par la différence du module d'Young des MFC, d'un facteur ∼10, dans leur direction axiale et transversale. Pour les éprouvettes INIT0, le réseau de charges est principalement constitué de MFC orientées dans la direction de traction, donc c'est davantage le module d'Young dans la direction axiale qui est effectif, alors que pour les éprouvettes INIT90, le réseau de charges est constitué principalement de MFC à 90° par rapport à la direction de traction, c'est donc essentiellement le module d'Young dans la direction transversale qui est effectif. Les éprouvettes INIT45 sont dans une configuration intermédiaire.

La valeur de déformation du minimum du module tangent ($\varepsilon(E_T\text{min})$) marque une transition entre un comportement dominé par le réseau de charges et un comportement dominé par les interactions charge/matrice. Un décalage du minimum du module tangent vers de plus faibles déformations est observé avec l'orientation des MFC initialement vers la direction de traction. Cela montre que le transfert de contraintes, de la matrice vers les charges, a lieu à plus faibles déformations lorsque les charges sont initialement dans la direction de traction. Après la destruction du réseau de charges, dans le cas INIT90, la rotation des charges vers la direction de traction retarde le transfert des contraintes de la matrice vers les charges. Une situation intermédiaire est à nouveau observée pour l'orientation INIT45.

Une fois le minimum du module tangent atteint, une augmentation avec la déformation est observée jusqu'à atteindre une valeur maximale ($E_T$max). Dans ce régime, la pente

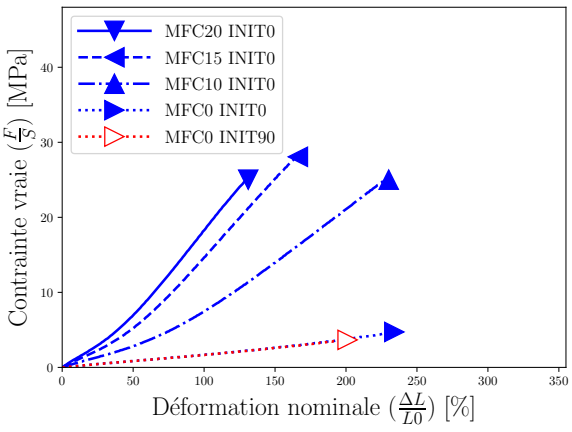
du module tangent est plus importante pour les éprouvettes avec les MFC orientées vers la direction de traction. L'augmentation du module tangent avec la déformation révèle les interactions charge/matrice, l'augmentation de la pente du module tangent indique que la quantité d'interactions charge/matrice sollicitée par pourcentage de déformation, une sorte de 'vitesse' de sollicitation des interactions charge/matrice, est plus importante lorsque les MFC sont initialement dans la direction de traction.

Enfin, la diminution du module tangent avant la rupture des éprouvettes pourrait indiquer une décohésion des charges et de la matrice. Un comportement légèrement différent est observée pour les éprouvettes INIT90 MFC10 et MFC15, avec respectivement une augmentation et un plateau horizontal du module tangent jusqu'à la rupture.

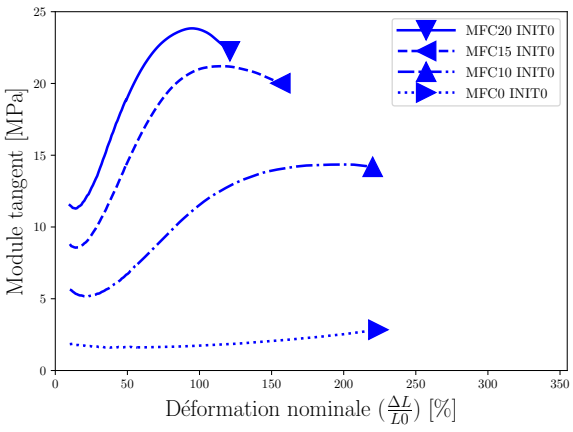
### Influence du taux de charges

La figure 3.8 présente la contrainte ainsi que le module tangent en fonction de la déformation pour chaque taux de charges et pour les différentes orientations initiales de MFC.

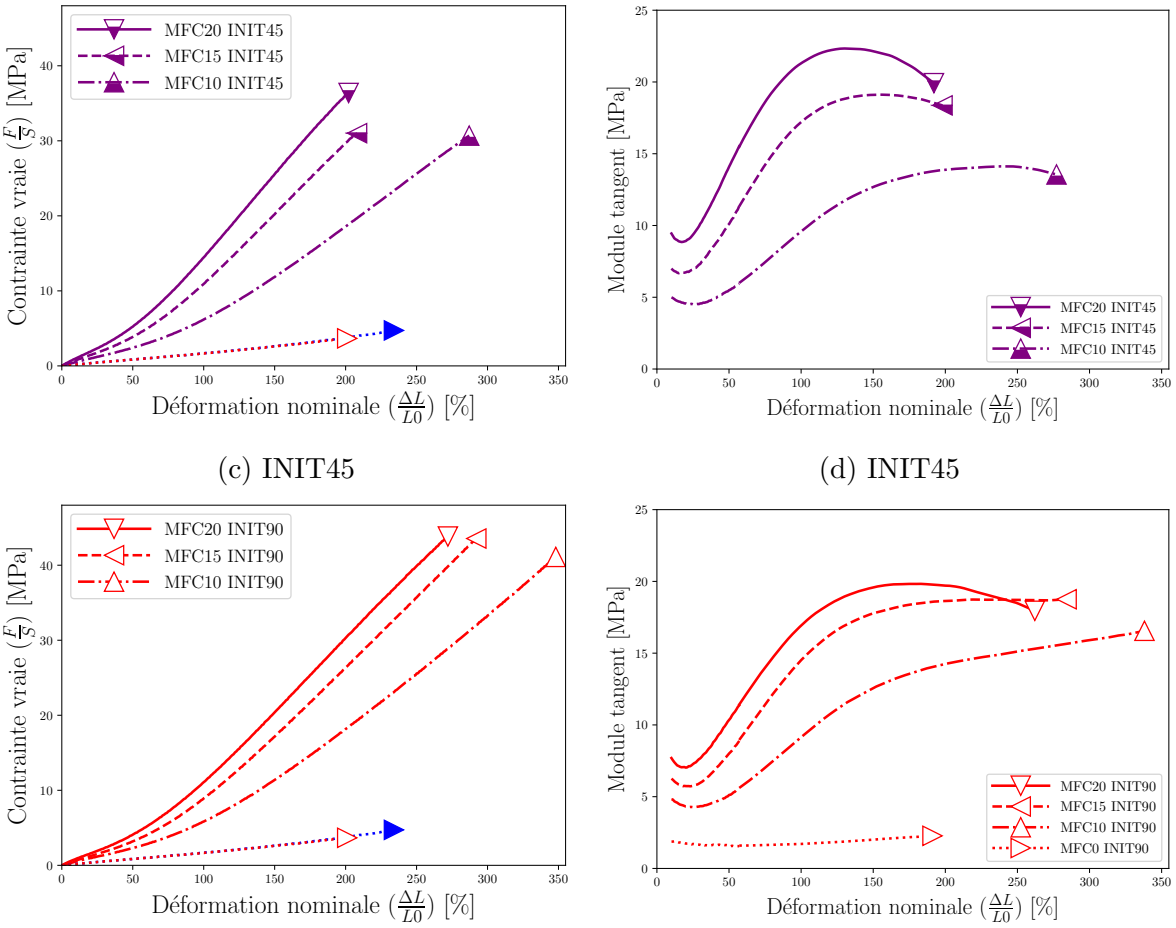
Comme le montre les figures 3.8a, 3.8c et 3.8e, la contrainte à la rupture dépend peu du taux de charges, pour une même orientation initiale de MFC. En revanche, le taux de charge à un impact sur la déformation à rupture. Une diminution de la déformation à rupture est observée avec l'augmentation du taux de charges. Les valeurs sont reportées dans le tableau 3.2. Cela peut indiquer une difficulté à maintenir un état de dispersion optimale, à haute concentration de charges. Beaucoup de travaux de la littérature montrent cette même difficulté à disperser des taux de charges élevés, et la diminution de la déformation à rupture est toujours observée [33,48,56,68], indépendamment du type de charges utilisé.




(a) INIT0




(b) INIT0




(c) INIT45 (d) INIT45

(e) INIT90 (f) INIT90

FIGURE 3.8 – Contrainte vraie en fonction de la déformation (a, c, e) et module tangent (b, d, f) pour les matériaux MFC10, MFC15 et MFC20, et les orientations INIT0, INIT45 et INIT90.

L'influence du taux de charges sur l'évolution du module tangent est discutée grâce aux figures 3.8b, 3.8d et 3.8f.

Aux faibles déformations, lorsque le réseau de charges domine le comportement du matériau, une augmentation du module tangent d'un facteur deux environ est observée entre 10 vol.% et 20 vol.%. Plus le taux de charges est élevé, plus le réseau de charges est important à cause de la hausse du nombre d'interaction charge/charge.

Un décalage du minimum du module tangent, vers de plus faibles déformations, est également observé avec l'augmentation du taux de charges (paramètre déf($E_T$min) dans le tableau 3.2). Cela indique que le transfert de contraintes a lieu à de plus faibles valeurs de déformations lorsque le taux de charges augmente. Cela peut être expliqué par le phénomène d'amplification des déformations, observé lors de l'incorporation de particules quasiment indéformables dans une matrice souple.

Aux grandes déformations, lorsque le module tangent augmente, une augmentation de la pente est observée en fonction du taux de charges. Cette augmentation est clairement visible entre les matériaux MFC10 et MFC15, mais n'est pas évidente entre les matériaux

MFC15 et MFC20. Cette augmentation peut être la cause de l'effet d'amplification des déformations, plus important avec l'augmentation du taux de charges.

La diminution du module tangent avant la rupture des éprouvettes est accentuée avec l'augmentation du taux de charges. Comme pour les matériaux non orientés, cela pourrait indiquer qu'une décohésion a lieu entre les charges et la matrice. Cette décohésion pourrait être plus importante avec l'augmentation du taux de charges, puisque les contraintes atteintes à niveau de déformation équivalent sont plus importantes.

**Anisotropie**

Il a été choisi de comparer les deux orientations INIT0 et INIT45 par rapport à l'orientation INIT90, qui a un comportement légèrement différent. Afin de quantifier la différence entre le comportement des éprouvettes INIT0 et INIT90, Un facteur d'anisotropie a été défini dans le chapitre 2, par l'équation 2.12. Ce facteur d'anisotropie, nommé $\eta^0_{90}$, est simplement le rapport entre la contrainte des éprouvettes INIT0 et INIT90, à déformation équivalente. Un facteur d'anisotropie similaire a été calculé entre les éprouvettes INIT45 et INIT90, nommé $\eta^{45}_{90}$ (chapitre 2, équation 2.13).

La figure 3.9 montre l'évolution du facteur d'anisotropie $\eta^0_{90}$ en fonction de la déformation, pour les 3 matériaux chargés et le matériau de référence. Pour le matériau de référence non chargé $\eta^0_{90}$ est naturellement constant et égal à 1. Pour les matériaux chargés, une augmentation de $\eta^0_{90}$ en fonction du taux de charges est observée à faibles déformations. Comme mentionné précédemment, le comportement aux plus faibles déformations est dominé par le réseau de charges. L'anisotropie du module d'Young des MFC dans leur direction axiale et transversale impacte directement la rigidité de ce réseau de charges. Puisque dans le cas INIT0, le réseau de charges est principalement constitué de MFC orientées dans la direction de traction alors que dans le cas INIT90 il est principalement constitué de MFC orientées dans la direction orthogonale à la direction de traction. Aucune différence significative n'est observée entre les matériaux MFC15 et MFC20.

Pour des déformations plus importantes le comportement est dominé par les interactions charge/matrice. Une augmentation du facteur anisotrope $\eta^0_{90}$ est observée au cours de la déformation, jusqu'à atteindre un maximum. La différence du nombre de MFC alignées dans la direction de traction à chaque instant et la rotation des charges, initialement désalignées par rapport à la direction de traction qui retarde le transfert des contraintes charge/matrice, peut expliquer l'augmentation du facteur d'anisotropie entre les orientations INIT0 et INIT90.

Un décalage du maximum du facteur d'anisotropie est également observé avec la hausse du taux de charge. L'augmentation du taux de charges influence la plupart du temps l'état de dispersion, avec la formation d'agrégats de dimension plus importante, ce qui peut favoriser la décohésion charge/matrice. Cela peut expliquer le décalage du maximum du facteur d'anisotropie, vers de plus faibles déformations, avec l'augmentation du taux de charges.

Après le maximum du facteur d'anisotropie, une diminution est observée jusqu'à la rupture des éprouvettes. Deux phénomènes peuvent être responsables. Premièrement, la décohésion des charges et de la matrice plus importante pour les éprouvettes INIT0 à cause des contraintes plus importantes. Deuxièmement, la quantité de MFC orientées dans la

direction de traction peut évoluer différemment en fonction des différentes orientations initiales de MFC et apporter plus de renfort au matériau INIT90 à partir d'une certaine valeur de déformation.

Est-ce que le taux de charges influence la rotation des charges lors de la déformation ? À notre connaissance, aucun résultat expérimental n'est disponible à ce sujet.

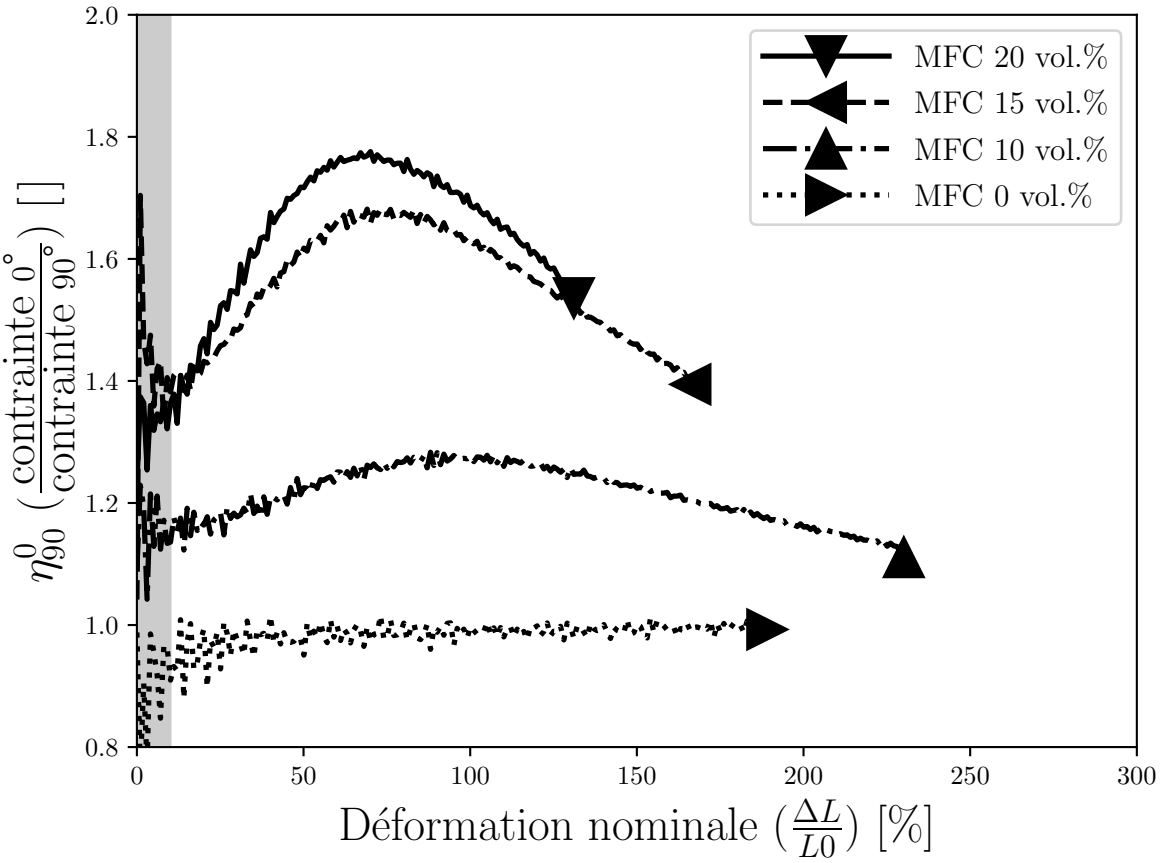



FIGURE 3.9 – Facteur d'anisotropie en fonction de la déformation entre les orientations INIT0 et INIT90. La première partie grisée de la figure représente la zone pour laquelle les courbes ne sont pas représentatives à cause des erreurs relatives élevées à ces faibles niveaux de déformation.

La valeur maximale du facteur d'anisotropie, entre les éprouvettes INIT0 et INIT90, est de d'environ 1,8 à une valeur de déformation d'environ 75 %, pour le matériaux MFC20. Cette valeur est comparable avec certains travaux de la littérature. Un facteur d'anisotropie, calculé à 150 % de déformation, de l'ordre de 1.2 et 1.6 a été reporté respectivement pour un silicone chargé, étiré pendant la vulcanisation, et un élastomère thermoplastique industriel [113]. Une anisotropie de 2,2 est reportée à 100 % de déformation pour un caoutchouc NBR renforcé par un type d'argile de silicate de magnésium hydraté "Fibrillar silicate" (FS) [23]. Un copolymère à blocs de morphologie cylindrique montre un facteur d'anisotropie de 2.6 à 50 % de déformation [116].

L'évolution du facteur d'anisotropie $\eta^{45}_{90}$ entre les orientations INIT45 et INIT90, en fonction de la déformation, est présenté sur la figure 3.10.

$\eta_{90}^{45}$ augmente avec le taux de charges et une tendance similaire à l'évolution de $\eta_{90}^{0}$ est observée, c'est-à-dire, une augmentation jusqu'à un maximum puis une diminution jusqu'à la rupture des éprouvettes. Les deux hypothèses avancées pour l'évolution de $\eta_{90}^{0}$, une décohésion charge/matrice et la rotation des MFC vers la direction de traction, sont également valables pour $\eta_{90}^{45}$.

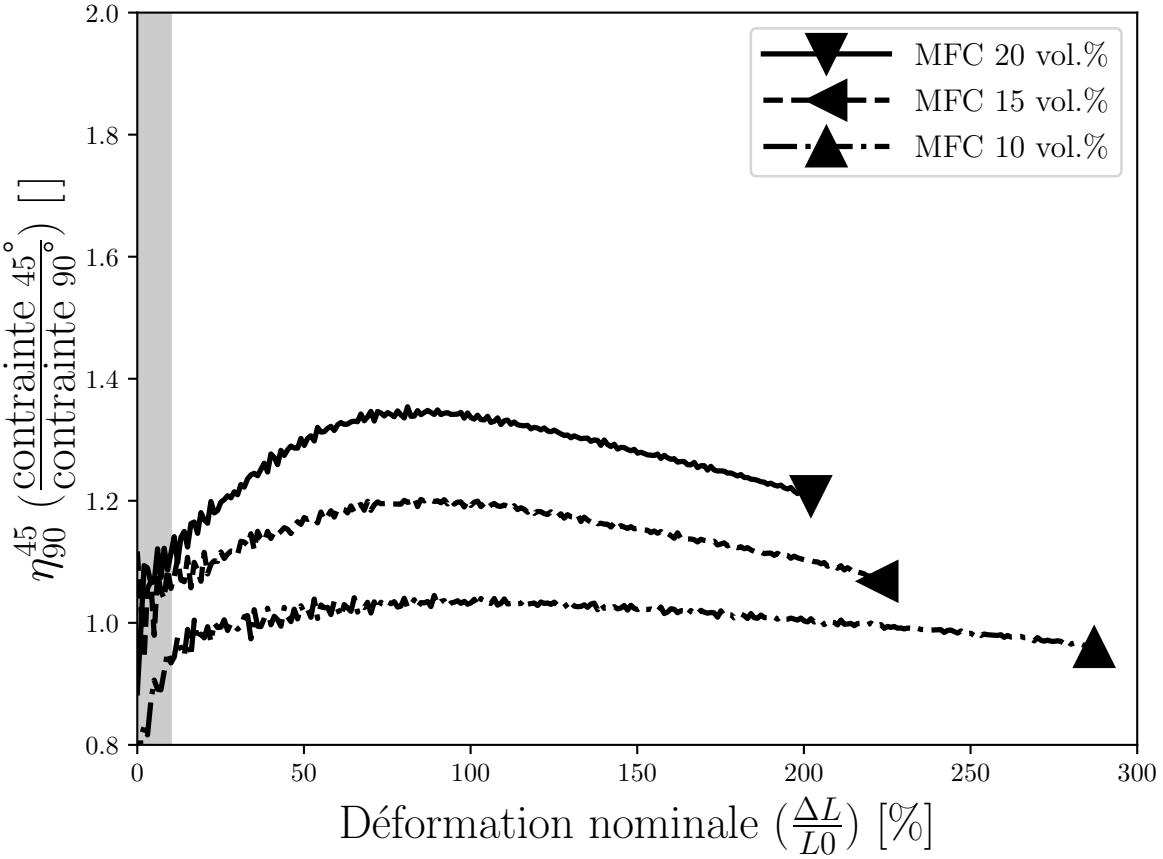



Figure 3.10 – Facteur d'anisotropie en fonction de la déformation entre les orientations INIT45 et INIT90. La première partie grisée de la figure représente la zone pour laquelle les courbes ne sont pas représentatives à cause des erreurs relatives élevées à ces faibles niveaux de déformation.

Pour le matériau MFC10, $\eta_{90}^{45}$ est initialement égale à 1 (pas d'anisotropie) puis diminue au cours de la déformation. Cela montre que la contrainte pour l'orientation INIT90 devient plus importante que pour l'orientation INIT45 au cours de la déformation.

**Conclusions**

Cette partie sur la caractérisation mécanique des matériaux orientés a permis de montrer que les matériaux MFC10, MFC15 et MFC20 ont un comportement hyperélastique anisotrope. L'anisotropie étant la conséquence de l'orientation des MFC majoritairement dans la direction d'extrusion. Le procédé d'extrusion est donc capable d'orienter les MFC dans la matrice crue.

L'augmentation de la contrainte à la rupture et de la déformation à rupture, avec l'orientation initiale des MFC vers la direction orthogonale à la direction de traction, indique que la rotation des charges, initialement désalignées par rapport à la direction de traction, favorise la répartition des contraintes, entre les MFC et la matrice, au cours de la déformation.

À faibles déformations, l'anisotropie des propriétés mécaniques des MFC joue un rôle prépondérant dans l'anisotropie du matériau alors qu'aux grandes déformations la rotation des MFC, initialement désalignées par rapport à la direction de traction, joue probablement un rôle dominant, en particulier la quantité de MFC alignées dans la direction de traction à chaque instant.

L'augmentation du taux de charges amplifie l'anisotropie entre les orientations INIT0/INIT90 et INIT45/INIT90. La diminution de l'anisotropie à partir d'une certaine valeur de déformation indique une décohésion entre les charges et la matrice ou une rotation des charges, initialement désalignées par rapport à la direction de traction, plus importante pour l'orientation INIT90 que pour les orientations INIT45 et INIT0.

### 3.1.3 Conclusions

L'analyse du comportement mécanique en grandes déformations des matériaux non orientés a permis de valider le protocole de renfort d'une matrice SBR par des MFC orientées aléatoirement, comme précédemment reporté [68].

Les propriétés mécaniques du matériau SBR/MFC25 ont mis en évidence la limite de dispersibilité du protocole de fabrication pour un taux de charges de 25 vol.%.

La caractérisation mécanique des matériaux orientés indique une orientation préférentielle des MFC dans la direction d'extrusion. Le comportement anisotrope est amplifié par l'augmentation du taux de charges. La rupture probable des interactions charge/matrice ainsi que le phénomène de rotation des charges, initialement désalignées par rapport à la direction de traction (au cours de la déformation), semblent être les phénomènes majeurs dans le comportement anisotrope aux grandes déformations du matériau.

## 3.2 Orientation des MFC au cours de la déformation à l'échelle micro

Le chapitre précédent, sur le comportement mécanique en grandes déformations des matériaux anisotropes, a indiqué que la réorientation des charges, initialement désalignées par rapport à la direction de traction, au cours de la déformation est en partie responsable de l'évolution de l'anisotropie du matériau. Ce phénomène de réorientation a déjà été reporté pour des élastomères isotropes [115, 120] et anisotropes [83, 116]. L'analyse de rotation des charges a déjà été couplée à des essais mécaniques en grandes déformations pour un matériau isotrope [120] mais à notre connaissance jamais pour un matériau initialement anisotrope. Cela pourrait permettre d'apporter des éléments de réflexion afin de mieux comprendre la relation structure/propriétés d'élastomères chargés initialement anisotropes.

Afin de mieux comprendre le phénomène de rotation des charges au cours de la déformation, pour différentes orientations initiales, des essais monotones de traction uniaxiale, similaires aux essais présentés dans la partie précédente, ont été réalisés *in situ* lors de mesures de diffraction de rayons X (DRX). Les mesures de DRX ont été effectuées aux valeurs de déformation suivantes, 0 %, 40 %, 80 %, 120% et 160 %. Pour chacune de ces valeurs de déformation 11 mesures de diffraction de rayons X ont été réparties sur 1 mm le long de l'éprouvette dans la direction longitudinale, comme représenté sur la figure 3.11. Afin de ne pas risquer d'endommager le matériau avec un temps d'exposition au faisceau de rayons X trop long, les mesures n'ont pas été réalisées au même endroit pour chaque valeur de déformation. Au préalable, des mesures de corrélation d'images ont été faites pour vérifier l'homogénéité de la déformation longitudinale à l'échelle des échantillons. Une variation de 10 % de la déformation maximale a été observée. Ce qui a conduit à l'hypothèse d'homogénéité de la déformation à l'échelle des éprouvettes.

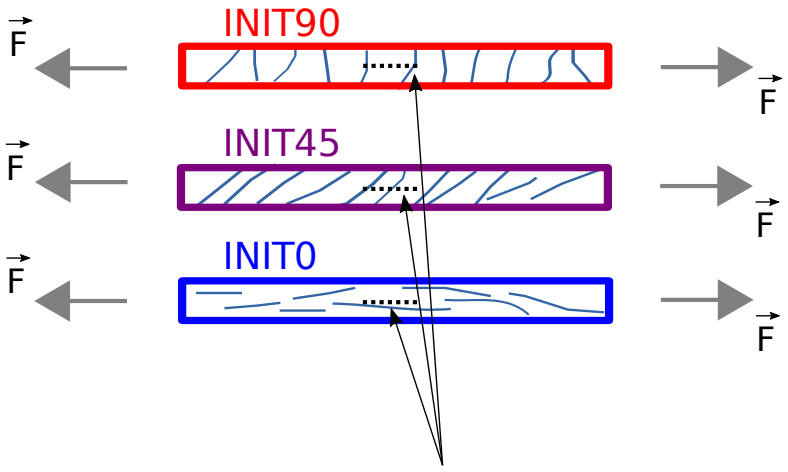



FIGURE 3.11 – Représentation de l'expérience de diffraction de rayons X *in situ* lors d'essais de traction.

Les données de DRX sont composées de nombre de photons mesuré (intensité) pour chaque pixel d'un détecteur en 2 dimensions. La variation d'intensité dans une des directions de l'espace (direction azimutale) permet de qualifier l'orientation des MFC. Le traitement des données de DRX a été détaillé dans le chapitre 2 partie 2.8.4. Deux paramètres ont été choisis pour qualifier l'état d'orientation des MFC, l'orientation moyenne et la dispersion autour de cette orientation. Ces paramètres sont extraits de l'ajustement d'une distribution mathématique sur les données expérimentales. Dans un premier temps, deux fonctions ont été utilisées, une distribution gaussienne et une distribution de von Mises modifiée, proposée pour des matériaux isotropes transverses [101]. La fonction gaussienne, qui a déjà été utilisée pour décrire l'orientation de microfibrilles de cellulose à partir de résultats de diffraction de rayons X [121], a été choisie pour sa simplicité, alors que la fonction de von Mises a été choisie afin de fournir des paramètres d'orientation directement utilisables dans une modélisation mécanique hyperélastique anisotrope [122]. Ces deux fonctions sont d'abord comparées pour le taux de charges de 20 vol.% de MFC, puis une seule fonction est choisie pour décrire les résultats des matériaux à 15 vol% et

10 vol.% de MFC.

Dans le cas de la distribution gaussienne, la dispersion d'orientation est quantifiée grâce à l'écart type, qui indique que 68 % des MFC sont orientées dans la direction moyenne, plus ou moins la valeur de l'écart type. Dans le cas de la distribution de von Mises modifiée, la dispersion est quantifiée par le paramètre $\kappa$, entre un état parfaitement orienté ($\kappa = 0$), et un état parfaitement isotrope ($\kappa = 1/3$). Comme précédemment, trois orientations initiales de MFC ont été étudiées, 0°, 45° et 90° par rapport à la direction de traction, et cela, pour trois taux de MFC, 10 vol.%, 15 vol.% et 20 vol.%.

### 3.2.1 Matériau MFC20

#### Distribution gaussienne

La figure 3.12 regroupe pour chaque mesure effectuée, les paramètres issus de l'ajustement de la fonction gaussienne dans la direction azimutale, pour le matériau MFC20 et les orientations initiales de MFC INIT0, INIT45 et INIT90. La figure 3.12a présente le paramètre lié à l'orientation moyenne des MFC, en fonction de la déformation, alors que la figure 3.12b présente l'écart type de la gaussienne qui est directement associé à la dispersion des MFC autour de leur orientation moyenne. Les 11 mesures de DRX faites à chaque valeur de déformation permettent de visualiser la dispersion expérimentale.

La théorie de déformation affine peut être utilisée afin de décrire la rotation des chaines macromoléculaires dans un matériau élastomère [123] jusqu'à des déformations modérées. Cette théorie implique que les objets suivent la déformation macroscopique du matériau. Par ailleurs, nous savons que les MFC peuvent être considérées comme indéformables dans le matériau SBR, dû à leur module d'Young plus important de 5 ordres de grandeur que celui de la matrice (∼1 MPa). Les MFC ne peuvent pas suivre les grandes déformations imposées par la matrice. L'utilisation de la théorie affine n'est donc, a priori, pas justifiée. À titre de comparaison, il est tout de même intéressant de confronter la rotation des MFC mesurée par diffraction de rayons X avec la rotation prédite par la théorie affine.

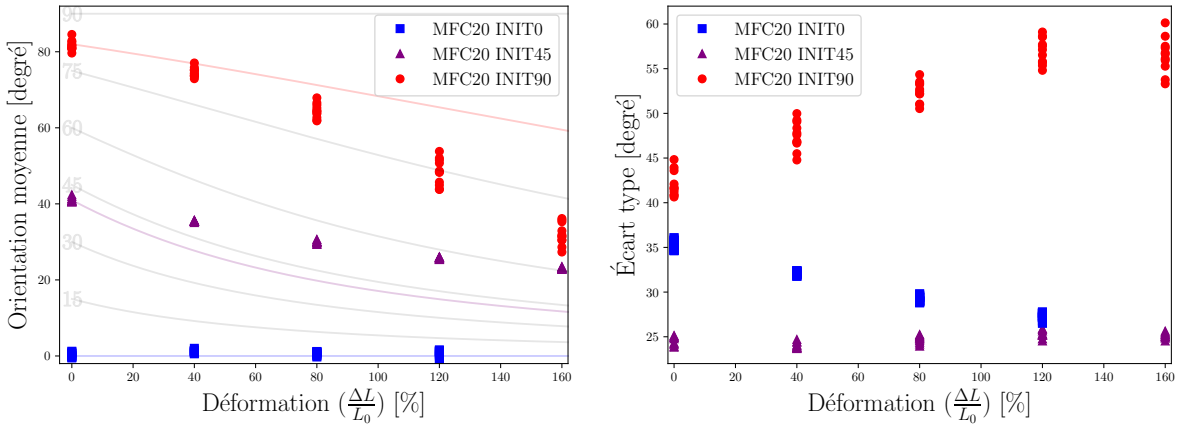
Sur la figure 3.12a, les lignes gris clair représentent une rotation affine pour certaines valeurs d'orientation initiale de fibres, les valeurs d'orientations initiales sont reportées au début de chaque ligne. Les lignes de couleur représentent une rotation affine associée à l'orientation initiale mesurée pour les éprouvettes INIT0, INIT45 et INIT90.

Pour l'éprouvette INIT0, l'orientation moyenne des MFC au cours de la déformation est constante (figure 3.12a) et alignée avec la direction de traction. Simultanément, la dispersion des MFC, autour de cette orientation moyenne, diminue au cours de la déformation (figure 3.12b) d'environ 20 % entre 0 % et 120 % de déformation. La mesure à 160 % de déformation n'a pas pu être réalisée à cause de la rupture de l'éprouvette aux alentours de 150 % de déformation.

L'analyse des résultats est assez intuitive. L'orientation moyenne des MFC ne varie pas au cours de la déformation ce qui est logique puisque les MFC sont initialement orientées en moyenne dans la direction de traction. Quant à la diminution de l'écart type, cela indique que les MFC initialement pas parfaitement alignées dans la direction de traction s'orientent vers cette direction. Ce résultat est cohérent avec d'autres travaux de la littérature, notamment pour un matériau PEA/CNC orientées dans une direction [83].

Pour l'éprouvette INIT45, l'orientation initiale n'est pas tout à fait 45°, mais plutôt environ 40°. Ce décalage peut être dû à la mise en place manuelle de l'éprouvette dans la machine de traction installée devant le faisceau de rayons X. Une évolution de l'orientation moyenne vers la direction de traction (de 40° à 25°) est observée au cours de la déformation. En revanche, aucun changement significatif n'est observé pour la dispersion d'orientation des MFC (figure 3.12b). Une rotation des MFC moins importante que la prédiction de la théorie affine est observée.

L'orientation initiale des MFC de l'éprouvette INIT90 (figure 3.12a) est plutôt proche de 80°. Un important décalage de l'orientation moyenne des MFC (de ∼80° à ∼40°), vers la direction de traction, est observé au cours de la déformation. La rotation moyenne des MFC est plus importante que la prédiction de la théorie de déformation affine. Cette importante rotation des MFC est accompagnée par une forte augmentation de leur dispersion d'orientation (figure 3.12b) d'environ 33 % entre 0 % et 160 % de déformation. Néanmoins, le matériau ne semble pas tendre vers un état complètement isotrope contrairement à ce qui a été reporté pour un matériau PEA/CNC à une valeur de 200 % de déformation [83].




(a) Orientation moyenne des MFC en fonction de la déformation.

(b) Dispersion des MFC, autour de l'orientation moyenne, en fonction de la déformation.

FIGURE 3.12 – Résultats de l'ajustement de la distribution gaussienne pour le matériau MFC20 avec les orientations initiales INIT0, INIT45 et INIT90. Les lignes représentent une rotation affine pour certaines valeurs de déformation reportée sur la figure en début de ligne.

Dans le cas de l'orientation initiale de MFC INIT90, les MFC tournent plus rapidement que la prédiction de la théorie affine. Cela peut être causé par le phénomène d'amplification des déformations, précédemment discuté, induit par l'introduction de particules rigides dans une matrice souple. Ce phénomène peut être modélisé pour des particules sphériques [124] mais également pour des particules avec un facteur de forme élevé [124]. L'amplification des déformations pourrait expliquer la rotation plus rapide observée pour l'orientation INIT90 par rapport à la déformation affine, mais cela ne peut en aucun cas expliquer simultanément la rotation plus lente observée pour l'orientation INIT45.

Pour un matériau copolymère à blocs, à morphologies cylindriques, une rotation de

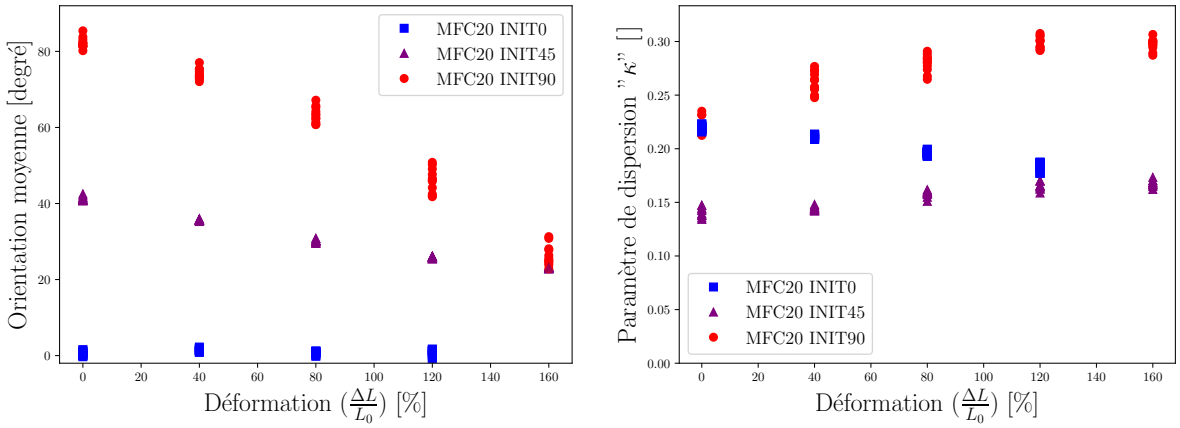
seulement 4° vers la direction de traction, à une valeur de 50 % de déformation, a été observée [116] pour une éprouvette avec une seule orientation de cylindres, initialement à 90° par rapport à la direction de traction. Des éprouvettes tri-couches ont également été fabriquées avec le même matériau. Ces éprouvettes sont formées d'une couche avec des cylindres orientés dans la direction de traction prise en sandwich par 2 couches avec des cylindres orientés perpendiculairement à la direction de traction. Dans le cas des éprouvettes tri-couches, une rotation de 25° vers la direction de traction, à 50 % de déformation, est observée pour les cylindres initialement perpendiculaires à la direction de traction. La cause de ce phénomène n'est pas détaillée, mais la rotation des cylindres, initialement orthogonaux à la direction de traction, dans le cas du matériau tri-couches est du même ordre de grandeur que celle observée pour l'éprouvette INIT90 du matériau SBR/MFC20. La dispersion d'orientation initiale importante des MFC autour de l'orientation moyenne ($\pm 45°$), dans le cas de l'éprouvette INIT90, pourrait expliquer que le comportement se rapproche du comportement observé sur le matériau tri-couches avec une orientation bimodale.

Lors de l'extrusion d'élastomères chargés, un phénomène de retrait est observé à la sortie de la filière. Ce phénomène implique une diminution de la géométrie dans la direction axiale ainsi qu'un gonflement dans la direction radiale [125]. Lors de la fabrication des films SBR/MFC, une tension est appliquée manuellement aux films en sortie d'extrudeuse afin de faciliter leur évacuation, mais de manière discontinue. Cela peut donc influencer le phénomène de retrait et avoir une répercussion sur l'homogénéité de l'état d'orientation des MFC dans le matériau.

Une variation significative de la dispersion d'orientation des MFC, à l'état non déformé, entre les éprouvettes INIT0, INIT45 et INIT90 est observée sur la figure 3.12b. Le phénomène de retrait pourrait expliquer cette variation.

### Distribution de von Mises modifiée

La figure 3.13 présente le paramètre d'orientation moyenne des MFC (figure 3.13a) ainsi que leur dispersion (figure 3.13b), dans le cas de l'ajustement de la fonction proposée pour un matériau isotrope transverse présentée dans la partie 2.8.4 (éq. 2.9), pour le matériau MFC20 et les orientations initiales INIT0, INIT45 et INIT90. Sur la figure 3.13b, le paramètre de dispersion "$\kappa$" varie entre 0 et 1/3, ce qui correspond respectivement à un état parfaitement orienté ou complètement isotrope.




(a) Orientation moyenne des MFC en fonction de la déformation.

(b) Paramètre de dispersion des MFC en fonction de la déformation.

FIGURE 3.13 – Résultats de l'ajustement de la distribution de von Mises modifiée pour le matériau MFC20 avec les orientations initiales INIT0, INIT45 et INIT90. Le paramètre de dispersion "$\kappa$" varie entre 0 et 1/3, correspondant respectivement à un état parfaitement orienté ou complètement isotrope.

Les tendances observées pour l'orientation moyenne des MFC sont très similaires à celles observées lors de l'ajustement de la distribution gaussienne, présentées précédemment (figure 3.12a). Une orientation moyenne constante, dans la direction de traction, est constatée pour l'éprouvette INIT0. Une faible rotation, vers la direction de traction, est observée pour l'éprouvette INIT45, et une importante rotation des MFC, vers la direction de traction, pour l'éprouvette INIT90. Les valeurs d'orientation, à l'état non déformé, sont également cohérentes avec celles observées pour la distribution gaussienne.

Une différence est néanmoins notable pour la dispersion d'orientation à l'état non déformé par rapport aux résultats issus de l'ajustement de la distribution gaussienne. Dans le cas de l'ajustement de la distribution de von Mises modifiée, les valeurs initiales pour les éprouvettes INIT0 et INIT90 sont similaires, alors qu'une différence été visible pour la distribution gaussienne. Cette variations entre les deux distributions est malgré tout minime, et les tendances observées sont identiques.

La dispersion d'orientation des MFC, dans le cas INIT90, tend vers un état d'orientation complètement aléatoire au cours de la déformation, mais comme dans le cas de l'ajustement de la distribution gaussienne, cet état semble se stabiliser avant d'atteindre un état parfaitement isotrope.

Les résultats de la distribution gaussienne et de von Mises modifiée sont très similaires. Dans la suite de ce travail, il a été choisi d'utiliser uniquement la distribution de von Mises modifiée pour décrire l'évolution de l'orientation des MFC au sein du matériau, au cours de la déformation. Cela afin de fournir un paramètre d'orientation directement utilisable pour de futures modélisations hyperélastiques anisotropes.

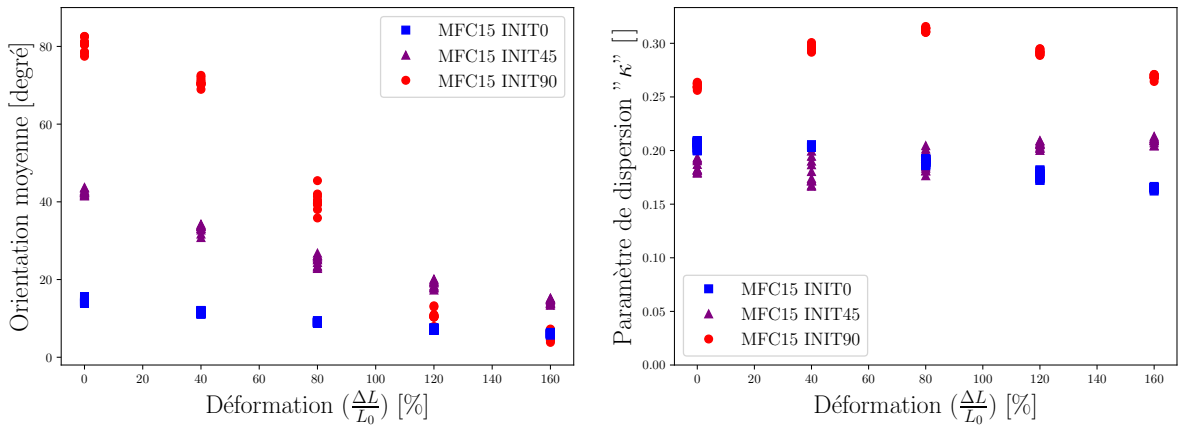
### 3.2.2 Matériau MFC15

La figure 3.14 présente les paramètres d'orientation pour l'ajustement de la fonction de von Mises modifiée. L'orientation moyenne des MFC est présentée sur la figure 3.14a et la dispersion d'orientation sur la figure 3.14b, pour le matériau MFC15 et les orientations initiales INIT0, INIT45 et INIT90.

Les valeurs d'orientation initiales sont respectivement ∼15°, ∼42° et ∼80°, pour les éprouvettes INIT0, INIT45 et INIT90.

La tendance observée est similaire à celle observée pour le matériau MFC20. C'est à dire, une orientation moyenne quasiment constante et une diminution de la dispersion d'orientation pour l'éprouvette INIT0, une légère rotation de l'orientation moyenne vers la direction de traction, et une dispersion quasiment constante pour l'orientation INIT45, et une importante variation de l'orientation moyenne vers la direction de traction, accompagnée par une augmentation de la dispersion pour l'orientation INIT90.

Toutefois, pour le matériau MFC15, l'orientation moyenne des MFC de l'éprouvette INIT90 est plus proche de la direction de traction que celle de l'éprouvette INIT45, dès 120 % de déformation. De plus, la dispersion d'orientation augmente jusqu'à une déformation de 80 % puis diminue. Les résultats indiquent qu'une fois l'orientation moyenne des MFC suffisamment proche de la direction de traction, la dispersion d'orientation commence à diminuer.




(a) Orientation moyenne des MFC en fonction de la déformation.

(b) Paramètre de dispersion des MFC en fonction de la déformation.

FIGURE 3.14 – Résultats de l'ajustement de la distribution de von Mises modifiée, pour le matériau MFC15 avec les orientations initiales INIT0, INIT45 et INIT90.

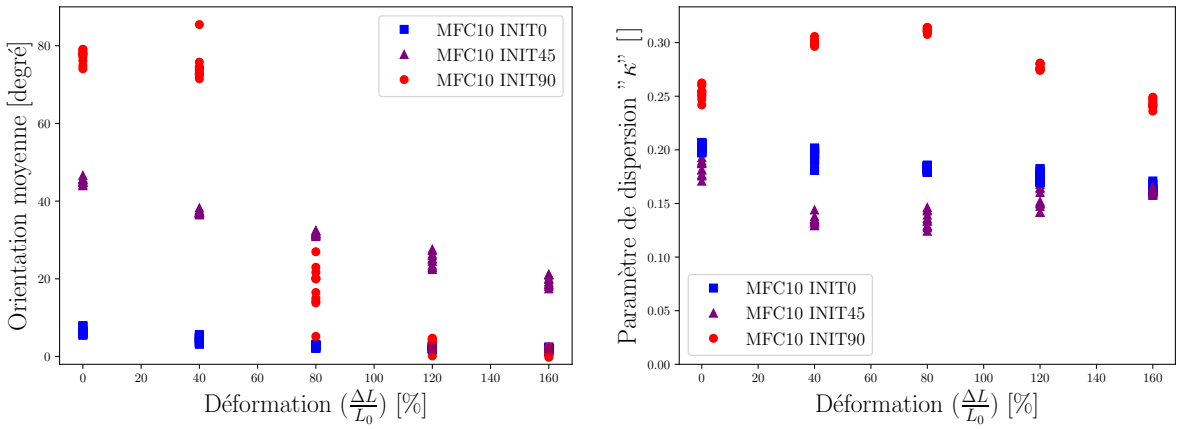
La plus grande différence entre les matériaux MFC20 et MFC15 est observée sur le comportement de l'éprouvette INIT90 où la diminution du taux de charges accentue le phénomène de rotation au cours de la déformation.

### 3.2.3 Matériau MFC10

La figure 3.15 présente les paramètres d'orientation moyenne et de dispersion d'orientation des MFC, lors de la déformation, pour le matériau MFC10.

Une tendance similaire aux matériaux MFC20 et MFC15 est observée pour le matériau MFC10. Toutefois, La variation d'orientation moyenne des MFC pour l'éprouvette INIT90, est encore plus accentuée. Pour le matériau MFC10, à partir de 80 % de déformation, l'orientation moyenne des MFC est plus proche de la direction de traction pour l'éprouvette INIT90 que INIT45, et est égale à 0° dès 120 % de déformation. La tendance d'évolution de la dispersion d'orientation des MFC semble également encore plus importante pour le matériau MFC10.

Une diminution de la dispersion d'orientation de l'éprouvette MFC10 INIT45 est visible à 40 % et 80 % de déformation, ces valeurs ne semblent pas cohérentes avec les valeurs observées à 0 %, 120 % et 160 %, où la tendance globale est une légère diminution.




(a) Orientation moyenne des MFC en fonction de la déformation.

(b) Paramètre de dispersion des MFC en fonction de la déformation.

FIGURE 3.15 – Résultats de l'ajustement de la distribution de von Mises modifiée, pour le matériau MFC10 avec les orientations initiales INIT0, INIT45 et INIT90.

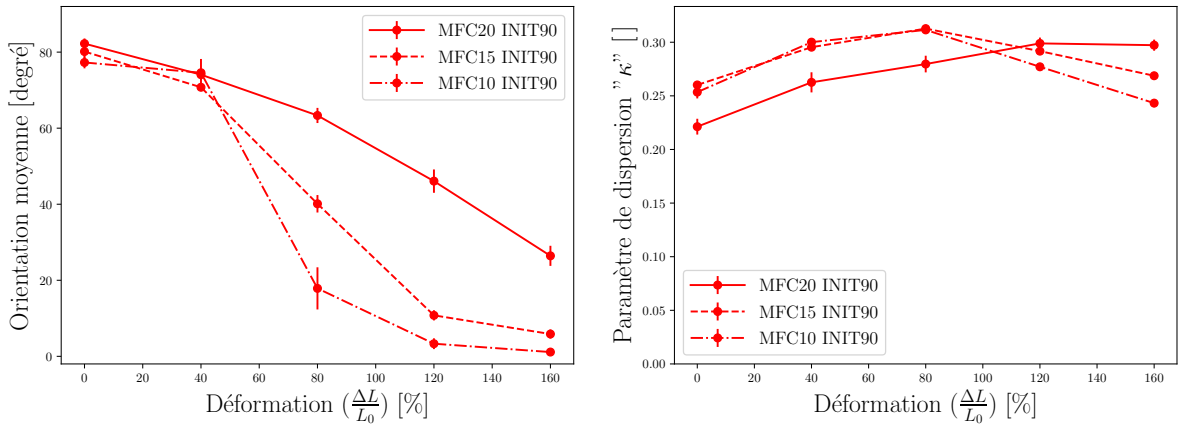
Les phénomènes de variation d'orientation moyenne, et de dispersion de MFC, pour les éprouvettes INIT0 et INIT45 sont similaires en fonction du taux de charges. En revanche, l'augmentation du taux de charge a un effet important pour les éprouvettes INIT90, qui limite la rotation des charges lors de la déformation. À notre connaissance, aucun travail n'a reporté l'influence du taux de charges sur la rotation de charges anisotropes dans un élastomère.

La partie suivante est donc consacrée à l'influence du taux de charges sur la rotation des MFC initialement orthogonales à la direction de traction au cours de la déformation.

### 3.2.4 Effet du taux de charges pour l'orientation INIT90

Afin de discuter l'influence du taux de charges sur le comportement des éprouvettes avec les MFC initialement orientées orthogonales à la direction de traction, la figure 3.16 présente l'orientation moyenne des MFC ainsi que leur dispersion d'orientation, en fonction de la déformation, pour les matériaux MFC10, MFC15 et MFC20 et l'orientation INIT90. Pour chaque taux de déformation, les 11 mesures de diffraction de rayons X ne sont plus présentées, mais la valeur moyenne et l'écart type ont été calculés.

Une rotation moyenne des MFC plus importante en fonction de la déformation est observée avec la diminution du taux de charges. La dispersion d'orientation suit également cette tendance, avec un phénomène accentué par la baisse du taux de charges.




(a) Orientation moyenne des MFC en fonction de la déformation.

(b) Paramètre de dispersion des MFC en fonction de la déformation.

FIGURE 3.16 – État d'orientation des MFC, en fonction de la déformation, pour l'orientation initiale INIT90, et les matériaux MFC10, MFC15 et MFC20.

Dans le cas d'une matrice SBR renforcée par des particules lamellaires d'argile orientées aléatoirement [120], il a été montré que la rotation des charges au cours de la déformation est la même pour un matériau avec ou sans agent de couplage alors qu'à déformation équivalente, la contrainte est beaucoup plus élevée pour le matériau avec agent de couplage. Cela indique que la rotation des charges, au cours de la déformation, ne dépend pas du niveau de contrainte, mais du niveau de déformation.

La variation de comportement observée pour l'orientation INIT90, en fonction du taux de MFC, n'est donc a priori pas due à la variation du niveau de contraintes. Le phénomène d'amplification des déformations ne peut pas expliquer l'influence du taux de charges sur les éprouvettes INIT90, puisque la rotation des MFC devrait être accentuée par l'augmentation du taux de charges, alors que le phénomène inverse est observé.

De part la morphologie longue et tortueuse des MFC, l'augmentation du taux de charges induit une augmentation de leur enchevêtrement. Il est possible que cela limiter leur rotation, ce qui pourrait expliquer la rotation moins importante observée avec l'augmentation du taux de charges.

Lorsque des agrégats sont présents, les mesures de diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) donnent l'orientation de chaque MFC qui constitue l'agrégat. Si l'agrégat a une forme allongée, mais qu'au sein de l'agrégat les MFC sont orientées de manière aléatoire, la mesure de WAXS ne devrait indiquer aucune orientation préférentielle des MFC. En faisant l'hypothèse que l'agrégat ne se déforme pas lors de la déformation de la matrice, si ce même agrégat tourne au cours de la déformation, la mesure de WAXS ne devrait pas le détecter puisque l'orientation des MFC est isotrope au sein de l'agrégat. Il est donc possible que s'il y a plus d'agrégats avec l'augmentation du taux de charges, les mesures de WAXS sous estime la rotation des MFC.

Les mesures de diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS), sont plus sensibles aux agrégats que les mesures de WAXS. Une étude couplée SAXS et WAXS pourrait déterminer si les mesures de WAXS sous estiment la rotation des MFC pour les taux de charges les plus élevés ou non.

Une étude approfondie de l'état de dispersion des matériaux en fonction du taux de charges pourrait permettre de conclure si l'augmentation du taux de charges, entre 10 vol.% et 20 vol.%, induit une augmentation de la taille et du nombre des agrégats.

### 3.2.5 Conclusions

Basé sur les résultats de diffraction de rayons X, les distributions gaussienne et de von Mises modifiée sont capables de décrire quantitativement la rotation des MFC au cours de la déformation. L'avantage de la distribution de von Mises modifiée est de fournir un unique paramètre de dispersion d'orientation, directement utilisable pour une modélisation hyperélastique anisotrope, proposée précédemment pour un matériau isotrope transverse [101].

Comme précédemment reporté dans la littérature [83,116,120], une rotation des MFC, initialement désalignées par rapport à la direction de traction, vers la direction de traction est observée au cours de la déformation.

Par rapport aux travaux antérieurs de la littérature [83, 120], la comparaison entre trois différentes orientations initiales de charges, 0°, 45° et 90° par rapport à la direction de traction, a permis de mettre en évidence un régime de rotation différent, a minima pour les zones concernées par les mesures de diffraction de rayons X. Dans ces zones, plus les MFC sont initialement orientées dans la direction de traction plus leur rotation moyenne est lente au cours de la déformation.

Différentes vitesses de rotation des charges [116], entre un matériau mono couche avec une orientation uniaxiale de charges, et un matériau tri-couches avec 2 orientations orthogonales de charges, ont déjà été observées, mais aucune explication physique du phénomène n'a été reportée. La théorie de déformation affine n'est pas capable de décrire la rotation des MFC, qui ne peuvent pas suivre les grandes déformations à cause de leur caractère indéformable par rapport à la matrice. Bien qu'il ait été démontré que la rotation des charges dépend des déformations et non des contraintes [120], le phénomène d'amplification des déformations ne peut pas simultanément expliquer la rotation plus lente que la déformation affine, observée pour les éprouvettes INIT45, et la rotation plus rapide, observée pour les éprouvettes INIT90.

L'augmentation du taux de charges n'a pas d'influence significative sur le comportement des éprouvettes INIT0 et INIT45, en revanche, cela limite la rotation des MFC pour les éprouvettes INIT90.

## 3.3 État de déformation et rotation au cours de la déformation à l'échelle macro

Pour essayer de mieux comprendre le phénomène de réorientation des MFC au cours de la déformation et le comportement mécanique du matériau, une étude détaillée du

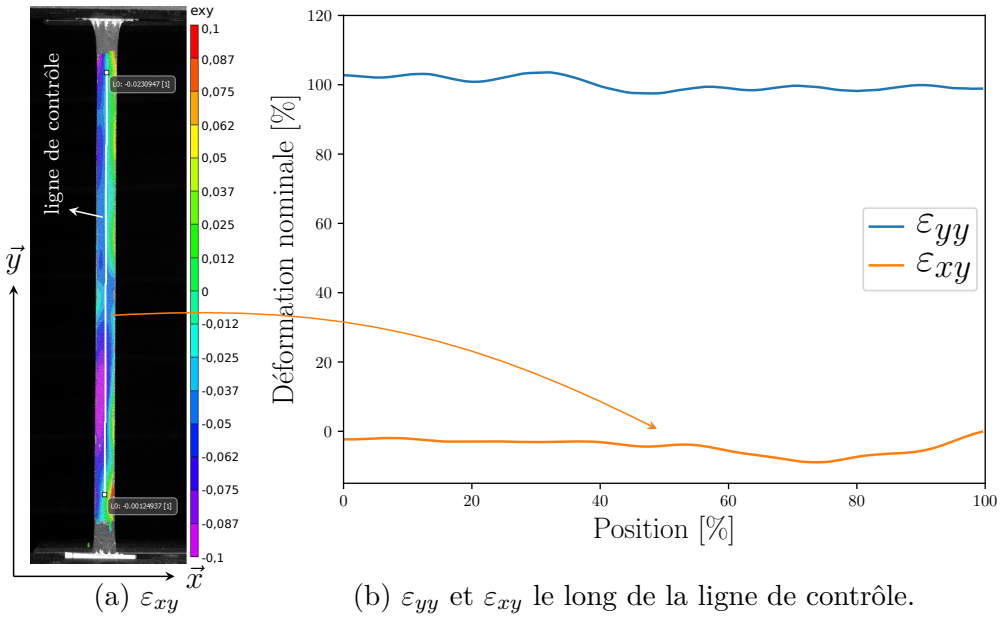
champ de déformation à la surface des éprouvettes a été réalisée par corrélation d'images numériques (DIC), lors d'essais de traction uniaxiale. Cette technique permet d'étudier la déformation macroscopique à l'échelle de l'échantillon et apporte des informations supplémentaires par rapport aux essais de diffraction de rayons X.

Deux champs de déformation ont été étudiés, le champ de déformation longitudinale de l'éprouvette ainsi que le champ de cisaillement dans le plan de l'éprouvette. Ces deux champs de déformation sont présentés, pour le matériau MFC20 et les trois orientations initiales de MFC, à une valeur moyenne de déformation longitudinale de 100 %.

Les trois orientations initiales sont étudiées séparément. D'abord, les résultats de DIC sont présentés et discutés pour l'orientation INIT0, puis pour l'orientation INIT45, et enfin pour l'orientation INIT90. Dans une dernière partie, la rotation macroscopique, calculée à partir du champ de déformation à la surface des éprouvettes, est présentée et comparée pour les trois orientations initiales de MFC.

### 3.3.1 Orientation INIT0

La figure 3.17 présente les résultats de corrélation d'images lors d'un essai de traction uniaxiale pour l'orientation initiale de MFC INIT0. La figure 3.17a présente le champ de cisaillement dans le plan de l'éprouvette, pour une valeur moyenne de déformation longitudinale de 100 %. Une ligne de contrôle, représentée en blanc sur la figure, a été définie sur le logiciel de corrélation d'images. Le logiciel permet ensuite d'extraire les valeurs de déformation longitudinale et de cisaillement dans le plan, le long de cette ligne de contrôle, ce qui revient à extraire les valeurs le long de l'éprouvette, dans la configuration utilisée ici. La figure 3.17b présente la déformation longitudinale et le cisaillement dans le plan, le long de la ligne de contrôle.




(a) $\varepsilon_{xy}$ (b) $\varepsilon_{yy}$ et $\varepsilon_{xy}$ le long de la ligne de contrôle.

FIGURE 3.17 – Étude du champ de déformation du matériau MFC20 pour l'orientation INIT0 à une valeur de déformation moyenne longitudinale de 100 %. La position sur l'axe horizontale de la figure 3.17b est la position sur la ligne de contrôle représentée sur la figure 3.17a.

Quelques variations sont observées le long de l'éprouvette pour la déformation longitudinale sur la figure 3.17b. L'écart type de ces variations est de 2 %, la déformation longitudinale peut donc être considérée homogène. Le cisaillement dans le plan est quasiment constant et proche de 0, une légère diminution est observée localement. La valeur moyenne est de -4 %, l'écart type est également de 2 %. Aucun schéma représentatif ne semble indiquer une variation du cisaillement le long de l'éprouvette, la faible valeur de l'écart type permet également de considérer le cisaillement constant. Malgré quelques variations, un état de déformation quasiment homogène est observé à l'échelle de l'échantillon pour l'orientation INIT0.

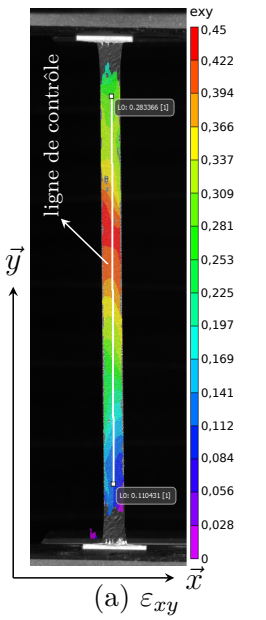
Le tableau 3.3 regroupe les valeurs caractéristiques de déformation longitudinale et de cisaillement, pour les trois orientations initiales de MFC.

| | | INIT0 | INIT45 | INIT90 |
|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon_{longi}$ [%] | max | 104 | 109 | 114 |
| | moy | 100 | 100 | 100 |
| | std | 2 | 6 | 7 |
| $\gamma_{plan}$ [%] | max | 9 | 43 | 10 |
| | moy | 4 | 30 | 0 |
| | std | 2 | 10 | 7 |

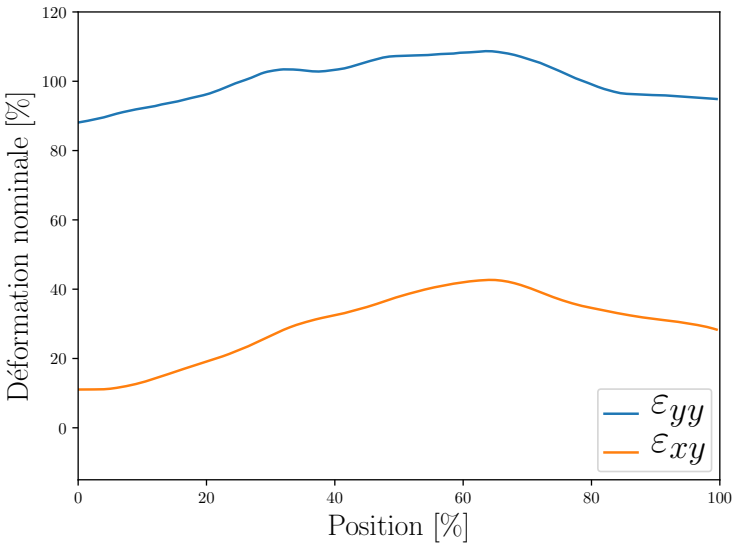
TABLE 3.3 – Valeurs maximales, moyennes et écart type pour la déformation longitudinale et le cisaillement dans le plan, pour les orientations INIT0, INIT45 et INIT90 du matériau MFC20.

### 3.3.2 Orientation INIT45

Le champ de cisaillement dans le plan de l'éprouvette INIT45, pour une déformation longitudinale moyenne de 100 %, est présenté sur la figure 3.18a. Une zone plus fortement cisaillée est visible proche du centre de l'éprouvette. La figure 3.18b présente la déformation longitudinale ainsi que le cisaillement dans le plan le long de la ligne de contrôle. La déformation longitudinale n'est pas homogène, une zone plus déformée est visible proche du centre de l'éprouvette, où la valeur de déformation atteint 109 %. Une tendance similaire est observée pour le cisaillement, qui atteint une valeur maximale de 43 % proche du centre de l'éprouvette. Une corrélation entre la déformation longitudinale et le cisaillement est clairement apparente.




(a) $\varepsilon_{xy}$




(b) $\varepsilon_{yy}$ et $\varepsilon_{xy}$ le long de la ligne de contrôle.

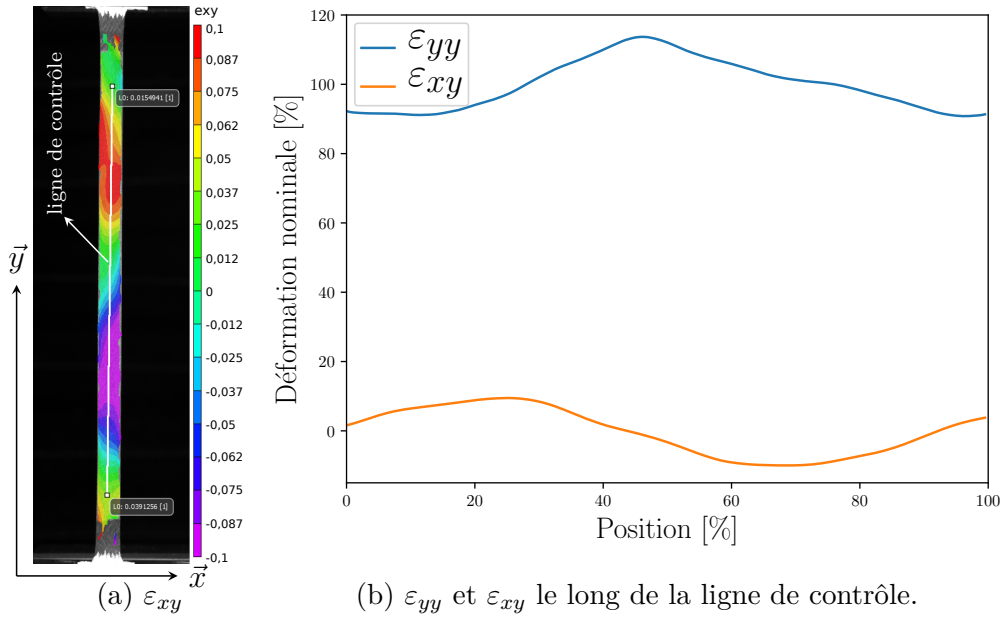
FIGURE 3.18 – Étude du champ de déformation pour l'orientation INIT45 à une valeur de déformation longitudinale moyenne de 100 %.

Pour l'éprouvette INIT45, la majorité des MFC sont initialement alignées à 45° par

rapport à la direction de traction. Lors de la déformation, les MFC ont tendance à s'orienter vers la direction de traction. Les conditions aux limites fixes en rotation, imposées par les deux mors de la machine, empêchent la rotation des MFC aux deux extrémités de l'éprouvette, ce qui induit cette zone plus fortement cisaillée au centre de l'éprouvette. Ce phénomène nommé "shear coupling effect" est bien connu pour les matériaux composites à fibres longues.

### 3.3.3 Orientation INIT90

La figure 3.19a présente le champ de cisaillement dans le plan de l'éprouvette INIT90. Comme pour les deux cas précédents (INIT0 et INIT45), la déformation longitudinale moyenne est de 100 %. Deux zones plus fortement cisaillées sont visibles proche de 1/4 et 3/4 de la longueur de l'éprouvette. La figure 3.19b présente la déformation longitudinale ainsi que le cisaillement dans le plan le long de l'éprouvette. Une variation de la déformation longitudinale est observée avec une augmentation jusqu'à 114 % visible proche du centre de l'éprouvette. Parallèlement à cela, le cisaillement non plus n'est pas constant. Deux zones plus fortement cisaillées, sont visibles à environ 1/4 et 3/4 de la longueur de l'éprouvette, avec un changement de signe entre ces deux zones, qui indique un changement de sens. Le cisaillement maximum est de 10 %, et passe par 0 proche du centre de l'éprouvette, ce qui coïncide avec la valeur maximale de déformation longitudinale.




(a) $\varepsilon_{xy}$ (b) $\varepsilon_{yy}$ et $\varepsilon_{xy}$ le long de la ligne de contrôle.

FIGURE 3.19 – Étude du champ de déformation pour l'orientation INIT90 à une valeur de déformation longitudinale moyenne de 100 %.

La zone au centre de l'éprouvette INIT90, où le cisaillement est nul et la déformation longitudinale maximale, indique que la rotation des MFC est moins importante ou nulle dans cette zone. Étant donné que la rotation des MFC vers la direction de traction induit un effet de renfort, la partie où les MFC ne s'orientent pas vers la direction de

traction ne bénéficie pas de ce renfort, ce qui peut entrainer une plus grande déformation longitudinale.

Cette hétérogénéité du champ de cisaillement à l'échelle de l'éprouvette est inattendue. Une variation de l'orientation des MFC au sein des films élaborés, causée par le procédé de fabrication, pourrait expliquer cela. Il est possible que le procédé induise une orientation des MFC pas parfaitement dans la direction de traction, sur toute la largeur des films, comme présenté sur la figure 3.20. Cela pourrait être à l'origine du phénomène de cisaillement observé sur les éprouvettes INIT90, découpée dans toute la largeur du film. Des mesures de DRX le long des éprouvettes pourraient apporter l'information d'orientation des MFC dans la largeur des films fabriqués et permettre de conclure sur l'origine physique des 2 zones cisaillées de sens opposé observées sur les éprouvettes INIT90.

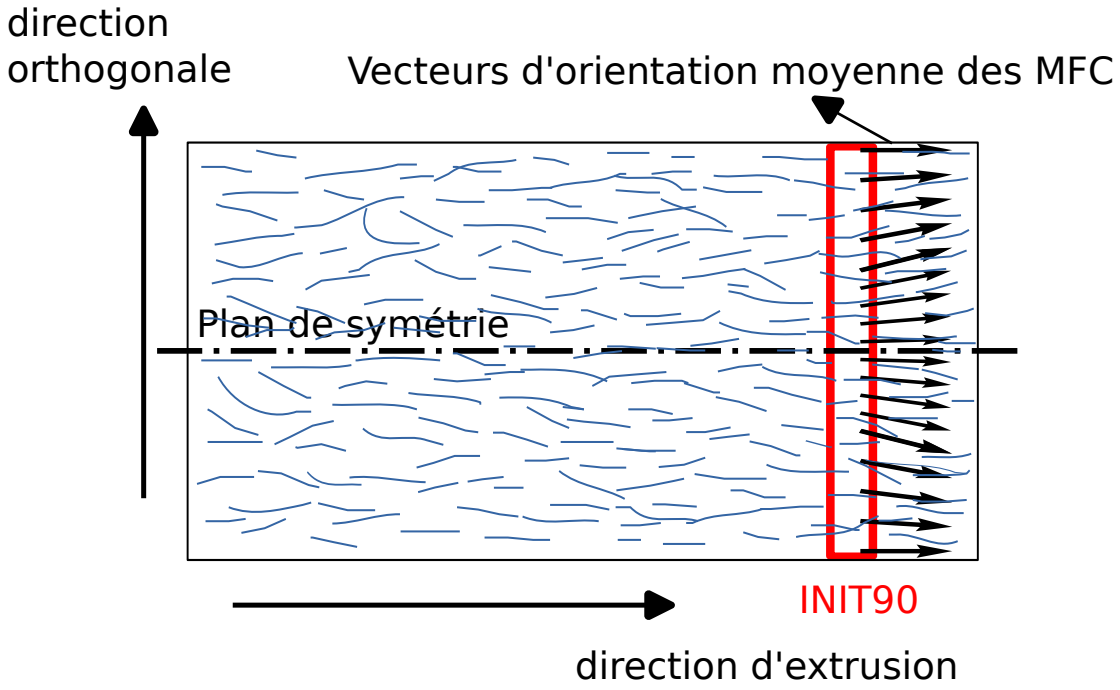



FIGURE 3.20 – Schématisation d'un film fabriqué par extrusion. Hypothèse de la variation d'orientation des MFC dans la largeur du film, symétrique par rapport au milieu du film.

### 3.3.4 Rotation macroscopique

La rotation a été calculée à partir du champ de déformation le long des lignes de contrôles présentées ci-dessus pour les 3 orientations initiales de MFC.

La figure 3.21 présente la rotation macroscopique le long des éprouvettes. La rotation macroscopique n'est pas homogène à l'échelle de l'éprouvette, plus particulièrement pour les orientations INIT45 et INIT90. Une rotation plus importante pour l'éprouvette INIT45 que INIT90 est observée.

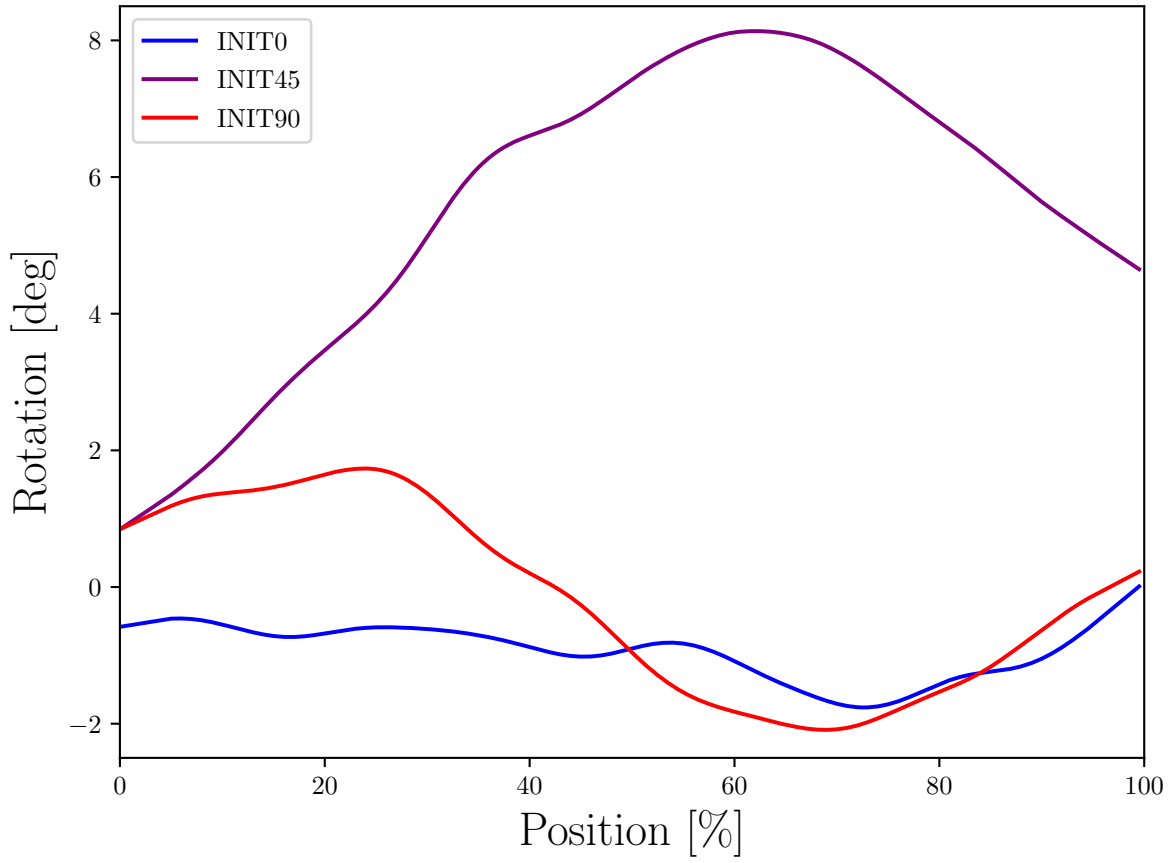



FIGURE 3.21 – Rotation le long des lignes de contrôle (figures 3.17a, 3.18a et 3.19a), pour les éprouvettes INIT0, INIT45 et INIT90, à une valeur moyenne de 100 % de déformation.

Les valeurs de rotation macroscopique, obtenues par corrélation d'images, ne sont pas corrélées avec les valeurs de rotation des MFC, obtenues par DRX. Cela indique que les effets de rotation des MFC à l'échelle micro ne sont pas à l'origine des effets de rotation à l'échelle macro.

### 3.3.5 Conclusions

Un cisaillement macroscopique hétérogène dans le plan des éprouvettes a été observé pour les orientations initiales INIT45 et INIT90. Cela entraine une rotation macroscopique hétérogène, qui est plus importante pour l'orientation INIT45 que INIT90. La rotation macroscopique n'est pas reliée à la rotation microscopique des MFC observée par DRX.

L'état de cisaillement macroscopique peut influencer la rotation des MFC au cours de la déformation, ce qui pourrait expliquer les différences de rotation moyenne des MFC observées lors des essais de diffraction de rayons X entre les orientations initiales INIT45 et INIT90.

Des mesures de DRX sur toute la longueur de l'éprouvette, lors d'essais de traction, pourraient indiquer l'existence d'une corrélation entre la rotation des MFC à l'échelle micro et le champ de cisaillement à l'échelle macro.

## 3.4 Corrélation propriétés mécaniques et orientation des MFC

Les résultats d'orientation moyenne et de dispersion d'orientation à l'échelle microscopique, caractérisées par diffraction de rayons X, pourraient permettre d'expliquer certaines tendances observées sur les courbes de comportement mécanique.

La figure 3.22 présente les courbes de module tangent en fonction de la déformation, pour l'orientation INIT90 et les trois taux de charges 10 vol.%, 15 vol.% et 20 vol.%. L'angle entre la direction de traction et l'orientation moyenne des MFC est indiquée aux valeurs de déformation mesurée (40 %, 80 %, 120 % et 160 %) lors des essais de diffraction de rayons X. La valeur du paramètre de dispersion $\kappa$ est indiquée entre parenthèses, pour chaque mesure de DRX.

La tendance des courbes avant la rupture des éprouvettes varie en fonction du taux de charges. Une augmentation du module tangent jusqu'à la rupture est observé pour le matériau MFC10, un plateau horizontale est observé pour le matériau MFC15, alors qu'une diminution est observée pour le matériau MFC20. Les valeurs d'orientation et de dispersion montrent une augmentation de la rotation des MFC avec la diminution du taux de charges.

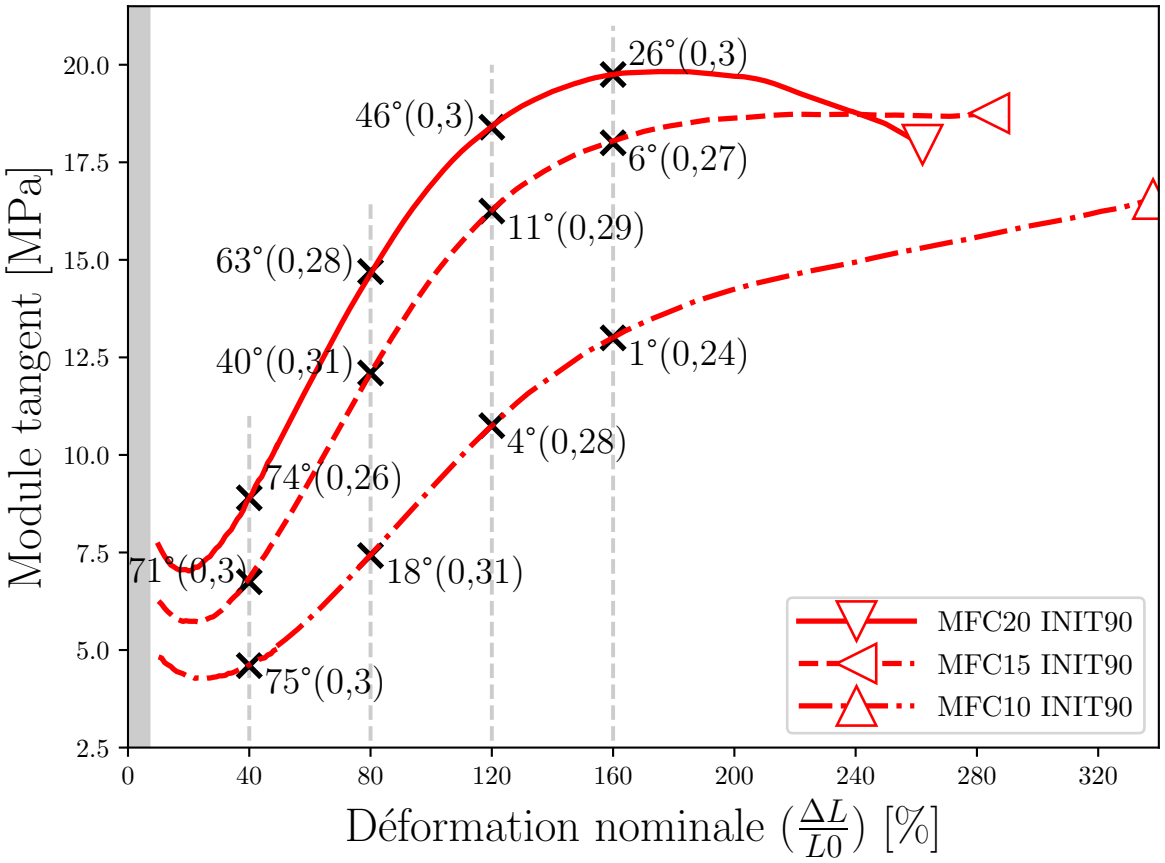



FIGURE 3.22 – Corrélation entre l'orientation des MFC (angle entre la direction de traction et l'orientation moyenne, ainsi que la valeur du paramètre de dispersion $\kappa$ entre parenthèses) et le module tangent pour l'orientation initiale INIT90, et les matériaux MFC10, MFC15 et MFC20.

La rotation des MFC plus importante pour le matériaux MFC10, traduit par un angle plus petit entre l'orientation moyenne des MFC et la direction de traction, ainsi qu'un paramètre de dispersion plus faible, pourrait expliquer cette différence de tendance du module tangent aux grandes déformations.

La figure 3.23 présente le module tangent du matériau MFC10 pour l'orientation INIT45 et INIT90 ainsi que les valeurs d'orientation moyenne de MFC et entre parenthèses le paramètre de dispersion $\kappa$ pour les mesures de DRX. À partir de 160 % de déformation, le module tangent de l'éprouvette INIT90 est plus important que celui de l'éprouvette INIT45. Pour l'orientation INIT90, les mesures de DRX montrent que les MFC sont en moyenne quasiment alignées avec la direction de traction dès 120 % de déformation, alors qu'elles sont orientées à environ 25° pour l'orientation INIT45. Cela peut expliquer que l'augmentation du module tangent pour l'orientation INIT90 par rapport à l'orientation INIT45.

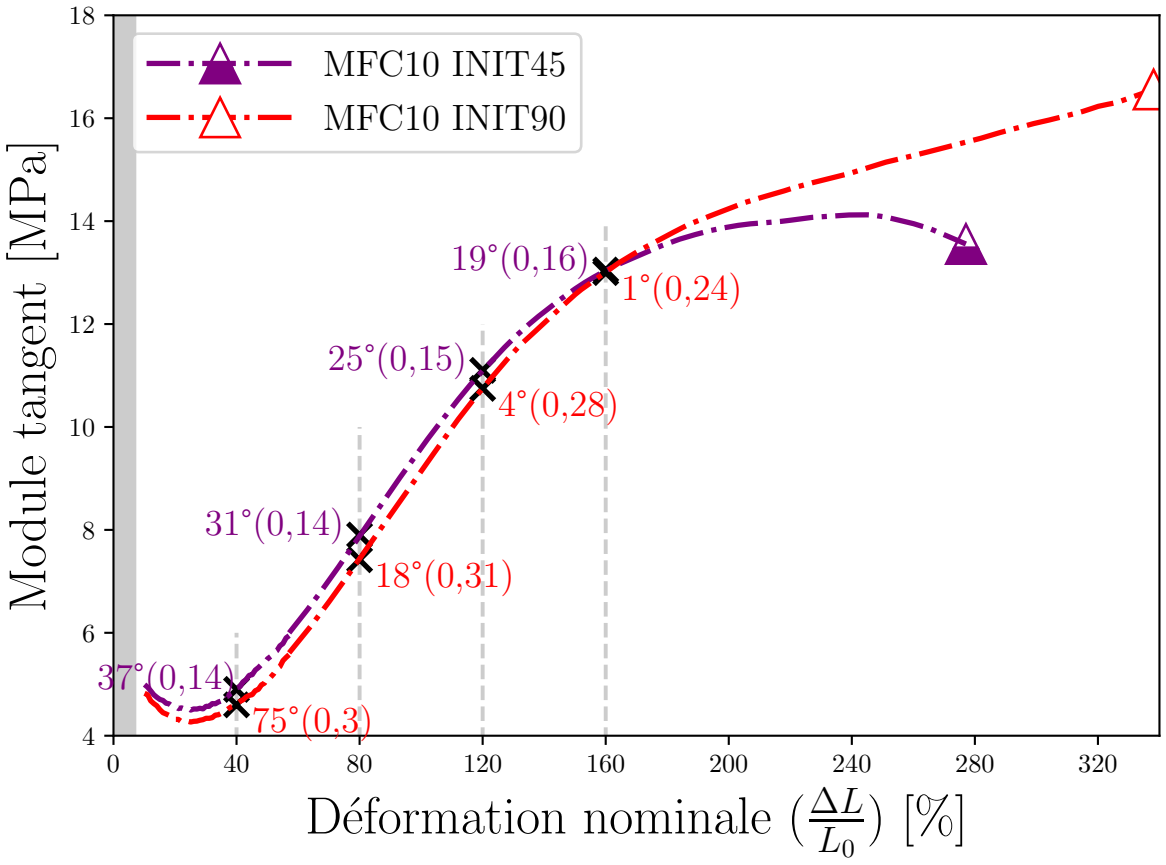



FIGURE 3.23 – Corrélation entre l'orientation des MFC (angle entre la direction de traction et l'orientation moyenne, ainsi que la valeur du paramètre de dispersion $\kappa$ entre parenthèses) et le module tangent pour le matériau MFC10, et les orientation INIT45 et INIT90 .

## 3.5 Conclusions

Le comportement mécanique des matériaux non orientés montre que le renforcement du caoutchouc styrène butadiène par des MFC a été réalisé avec succès jusqu'à un taux de charges de 20 vol.%. Néanmoins, le protocole de fabrication de mélangeage en phase solide ne permet pas l'incorporation de 25 vol.% de MFC sans observer une chute des propriétés mécaniques. Cette chute des propriétés mécaniques est attribuée à l'enchevêtrement trop important des MFC ou à une mauvaise dispersion des charges dans la matrice.

L'orientation de MFC dans une direction au sein de la matrice SBR, réalisée par un procédé d'extrusion, a permis d'induire une anisotropie mécanique au matériau. Le taux d'anisotropie dépend du niveau de charges, et du taux de déformation.

La caractérisation, par diffraction de rayons X, a permis une qualification de l'orientation des MFC à l'échelle micro, au cours de la déformation. Dans les zones concernées par les mesures de DRX, une amplitude de rotation des charges différente a été observée pour les 3 orientations initiales de MFC. Une rotation de la plus importante à la moins importante a été observée, respectivement, pour les orientations INIT90, INIT45 et INIT0.

L'analyse couplée du champ de déformation macroscopique à la surface des éprouvettes a montré une hétérogénéité du cisaillement dans le plan pour les éprouvettes INIT45 et INIT90. Ce qui pourrait expliquer les régimes de rotation différents observés par DRX.

La rotation des MFC à l'échelle micro sur toute la surface des éprouvettes pourrait être caractérisée par des mesures de diffraction de rayons X, lors d'essais de traction. Une comparaison de ces mesures avec le champ de cisaillement macroscopique, obtenu par corrélation d'images, pourrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes de rotation des charges, au cours de la déformation, pour les 3 orientations initiales de MFC.

Chapitre 4

# Qualification des principaux phénomènes observés lors d'essais cycliques de traction uniaxiale

*Ce chapitre est centré sur le comportement mécanique du matériau SBR/MFC au cours de cycles de déformation. Le but est d'apporter de nouveaux résultats sur les élastomères renforcés par des charges de facteur de forme élevé orientées, afin de mieux comprendre la relation structure/propriétés de ces matériaux.*

*Dans un premier temps, les différents phénomènes visibles lors de ce type d'essais sont présentés. Dans un deuxième temps, l'effet Mullins est analysé en détail, notamment en fonction de l'influence de l'orientation initiale de MFC et du taux de charges. La rotation des MFC au cours des cycles de déformation a été caractérisée par des essais cycliques de traction uniaxiale réalisés in situ lors de mesures de diffraction de rayon X. La réversibilité de la rotation des MFC au cours des cycles de déformation et son éventuelle implication dans l'effet Mullins sont discutées. Dans une dernière partie, l'influence de la rotation des MFC sur les effets viscoélastiques est présentée.*

## Contents


4.1 Description du comportement mécanique . . . . . **122**
4.1.1 Comportement matériau MFC20 INIT0 . . . . . 122
4.1.2 Effet Mullins & effets visqueux . . . . . 123
4.1.3 Déformation résiduelle . . . . . 128
4.1.4 Comportement global . . . . . 129
4.1.5 Conclusions . . . . . 131
4.2 Effet Mullins . . . . . **132**
4.2.1 Influence de l'orientation initiale de MFC . . . . . 133
4.2.2 Influence du taux de MFC . . . . . 136
4.2.3 Orientation des MFC au cours des cycles de déformation . . . 138
4.2.4 Conclusions . . . . . 142
4.3 Viscoélasticité . . . . . **143**
4.4 Conclusions . . . . . **146**

## 4.1 Description du comportement mécanique

Cette partie a pour but de décrire le comportement du matériau SBR/MFC lors d'essais cycliques de traction uniaxiale et d'identifier les phénomènes les plus marqués lors de ces essais. Généralement, les principaux phénomènes mis en évidence lors d'essais cycliques sur des élastomères renforcés sont l'effet Mullins, les effets visqueux et la déformation plastique. Ces phénomènes ont largement été étudiés pour des élastomères renforcés par des charges à faible facteur de forme [9, 126–130], mais également pour des élastomères isotropes, renforcés par des charges à facteur de forme élevé [15, 120, 131, 132]. En revanche, très peu de travaux ont reporté ces phénomènes pour des élastomères anisotropes [113].

Des essais cycliques de traction uniaxiale ont été réalisés sur les matériaux non chargés (MFC0), et chargés à 10 vol.%, 15 vol.% et 20 vol.% (MFC10, MFC15 et MFC20), et les trois orientations initiales de MFC, INIT0, INIT45 et INIT90. Les détails du déroulement complet des essais cycliques ont été présentés dans la partie 2.9.1 du chapitre 2 sur les méthodes opératoires.

### 4.1.1 Comportement matériau MFC20 INIT0

Afin de présenter les phénomènes observés lors des essais cycliques et dans un souci de clarté seulement la courbe du matériau MFC20 INIT0 est présentée. Les phénomènes décrits sont également valables pour les différents taux de charges et orientations, qui sont présentés dans la suite du document.

La figure 4.1 présente le comportement mécanique du matériau MFC20 INIT0 et du matériau de référence MFC0 INIT0 lors d'un essai cyclique de traction uniaxiale. On remarque sur la figure 4.1 pour le matériau MFC20 INIT0 de larges boucles d'hystérésis pour les premiers cycles, de faibles boucles d'hystérésis pour les seconds cycles, ainsi qu'une grande différence de contrainte entre les courbes de 1ère charge et de 2ème charge à déformation équivalente. Une déformation résiduelle instantanée plutôt faible (∼10 % de la déformation maximale précédemment atteinte) est également visible à la fin de chaque cycle. Les phénomènes de dissipation d'énergie, d'adoucissement du matériau (effet Mullins) et de déformation résiduelle sont détaillés grâce à la figure 4.2.

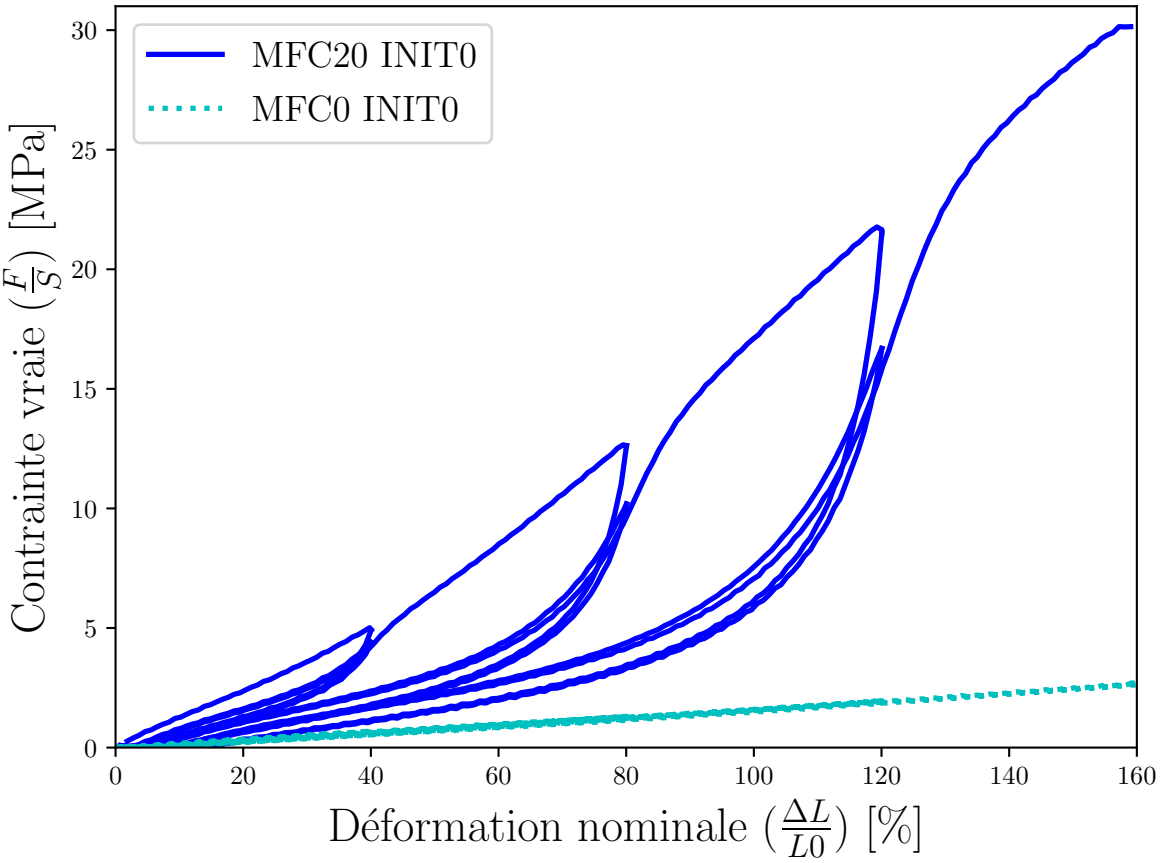



FIGURE 4.1 – Réponse mécanique du matériau MFC20 INIT0 et du matériau de référence MFC0 INIT0, lors d'un essai cyclique de traction uniaxiale.

Comme pour beaucoup d'élastomères non chargés [133] (sans l'ajout de charges renforçantes), la réponse du matériau de référence MFC0, lors d'essais cycliques, est quasiment parfaitement hyperélastique. Aucun effet visqueux ni effet Mullins n'a été observé, le matériau de référence n'est donc pas présenté dans la suite du document.

### 4.1.2 Effet Mullins & effets visqueux

La figure 4.2 illustre les effets de dissipation d'énergie et l'effet Mullins lors d'essais cycliques. Les effets de dissipation d'énergie sont remarquables lors d'un cycle de déformation grâce à une courbe de décharge (courbes 2 et 4 figure 4.2) plus faible, en termes de contrainte, par rapport à la courbe de charge (courbes 1 et 3 figure 4.2), à déformation équivalente.

#### Effet Mullins

L'effet Mullins se distingue par une courbe de 2ème charge (courbe numéro 3 sur la figure 4.2) inférieure, en termes de contraintes, à la courbe de 1ère charge du matériau vierge (courbe numéro 1 sur la figure 4.2), jusqu'à la valeur maximale de déformation précédemment atteinte. Lors de plusieurs cycles jusqu'à la même valeur de déformation

maximale, la plus grande différence est observée entre la 1ère et la 2ème charge. Après cinq cycles de déformation jusqu'à la même valeur maximale, les courbes finissent par se superposer [7]. Si la valeur maximale de déformation précédemment atteinte est dépassée, la courbe rejoint alors la courbe d'un matériau vierge de toute sollicitation, après une légère transition [128]. À titre de comparaison, la courbe du comportement du matériau MFC20 INIT0 lors d'un essai monotone de traction uniaxiale est également présentée sur la figure 4.2.

La déformation résiduelle est caractérisée par la déformation à laquelle la valeur de contrainte atteint une valeur nulle lors de la courbe de déchargement (courbes 2 et 4 figure 4.2) d'un essai cyclique. Une déformation résiduelle d'environ 10 % de la valeur maximale est observée sur le graphique dans le coin supérieur gauche de la figure 4.2.

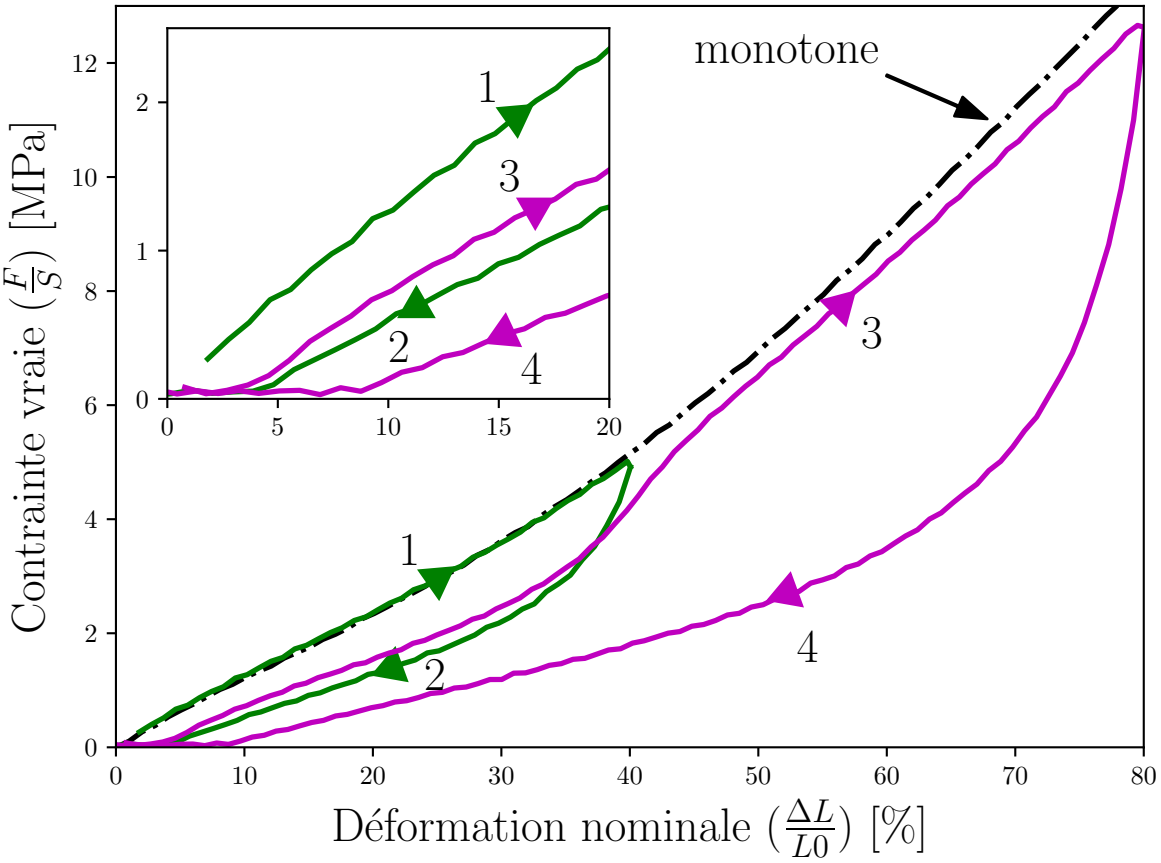



FIGURE 4.2 – Illustration des effets de dissipation d'énergie et de l'effet Mullins pour les cycles à 40 % et 80 % de déformation du matériau MFC20 INIT0 (lignes continues), la courbe du matériau MFC20 INIT0 lors d'un essai monotone de traction uniaxiale est également présentée (ligne discontinue).

L'adoucissement de la contrainte d'un élastomère au cours de cycles de déformation a été reporté pour la première fois en 1903 [134]. Plus tard, le phénomène a été étudié intensivement par Mullins et al. [7, 107, 135], et porte couramment le nom "effet Mullins".

Dans un travail préalable sur le comportement d'élastomères lors d'essais cycliques de traction à la même valeur de déformation maximale, Mullins [135] a observé un fort

adoucissement pour un élastomère chargé et quasiment aucun pour un élastomère pur. Le phénomène a donc été attribué à la présence des charges, plus particulièrement à la destruction des agrégats et à l'adsorption des chaines de l'élastomère à la surface des charges.

Ensuite, d'autres travaux ont relié l'effet Mullins observé entre l'élastomère chargé et l'élastomère pur par le phénomène d'amplification des déformations [10], ce qui a permis de montrer que l'amplitude de l'effet Mullins est comparable pour un élastomère chargé et un élastomère pur, si la déformation de la matrice est semblable. Cette correspondance par la déformation de la matrice a conduit à une interprétation de l'effet Mullins majoritairement dû à une modification de la matrice (rupture de chaines, orientation résiduelle des chaines, rupture/formation des points de réticulation). Dans une revue sur l'effet Mullins, il a été énoncé "aucun mécanisme unique n'est suffisant afin d'expliquer tous les phénomènes d'adoucissement observés" [7].

Plus tard, l'effet Mullins a beaucoup été étudié sur des matériaux isotropes [7, 126–128, 130, 136], ainsi que l'anisotropie induite par l'effet Mullins sur des matériaux initialement isotropes [137–140]. Plus récemment, dans une modélisation mécanique initialement anisotrope [113], l'effet Mullins a été considéré initialement isotrope, comme première approche. Les principales différences entre ces précédents travaux et le travail présenté ici sur le matériau SBR/MFC est le facteur de forme élevé des MFC ainsi que leur orientation dans le matériau. À notre connaissance, l'influence sur l'effet Mullins de l'orientation initiale de charges, de facteur de forme élevé orientées dans le matériau, n'a jamais été reportée.

Les explications physiques les plus établies afin d'expliquer l'effet Mullins dans la littérature sont la désorption des chaines macromoléculaires à la surface des charges [9], ou la rupture de liaisons fortes entre les charges et la matrice [8]. D'autres hypothèses précédemment avancées ont été écartées. Comme une possible contribution de la modification du réseau de charges lors de la déformation. Cette hypothèse a été écartée grâce à des mesures de résistivité électrique qui ont mis en évidence une destruction du réseau de charges lors de l'allongement du matériau, alors que l'effet Mullins est recouvré après un temps de repos de trois jours à 80° dans le vide, la résistivité électrique n'est pas impactée [9]. Une autre hypothèse également écartée est la modification de la matrice, notamment de la longueur des chaines entre deux points de réticulation, qui a été écartée grâce à des essais de gonflement dans un solvant. Ces essais ont montré une variation de la fraction volumique de caoutchouc gonflé après l'allongement du matériau, mais pas suffisante pour expliquer l'effet Mullins observé [9, 141]. Néanmoins, ces explications ne semblent pas généralisables à tous les élastomères, et d'autres explications sont alors énoncées, comme la destruction du réseau de charges [15], la rupture [126] ou le désenchevêtrement [130] de chaines de l'élastomère.

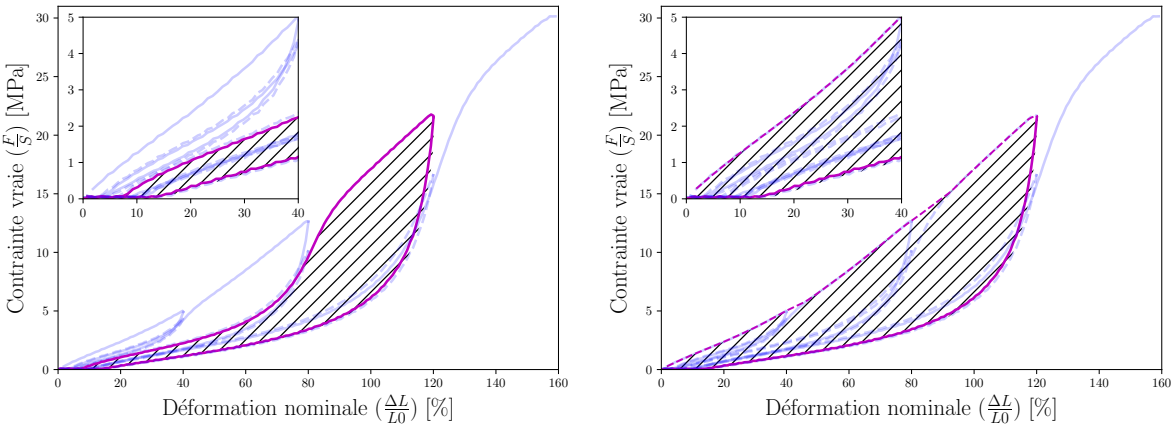
Lorsque la différence de contrainte entre la 2ème et la 3ème charge est très faible par rapport à la différence entre la 1ère et la 2ème charge, il est possible de considérer que l'effet Mullins n'intervient qu'entre la 1ère et la 2ème charge [127]. C'est le cas observé ici, sur la figure 4.1, pour le matériau MFC20 INIT0, et c'est donc cette définition qui est retenue dans la suite du document, c'est à dire que l'effet Mullins n'intervient qu'entre la 1ère et la 2ème charge de chaque cycle.

**Effets visqueux**

Les phénomènes visqueux supplémentaires, induit par l'ajout de particules renforçantes dans une matrice élastomère, sont principalement la modification du réseau de charges [142] aux faibles déformations, et le frottement des chaines macromoléculaires à la surface des charges [120, 143] plus important aux grandes déformations. Une fois le réseau de charges détruit entre 0 % et 10 % de déformation environ, il n'a plus d'influence sur les effets visqueux aux grandes déformations.

Les effets visqueux aux grandes déformations peuvent être caractérisés par la différence entre la courbe de chargement et la courbe de déchargement au cours d'un même cycle de déformation [127]. Il est donc possible de quantifier les effets visqueux grâce à l'aire des boucles d'hystérésis [133], qui représente l'énergie dissipée par le système lors d'un cycle de déformation chargement/déchargement. Ces effets peuvent être élastiques ou plastiques. L'énergie dissipée lors des premiers cycles n'est pas uniquement due aux effets visqueux, mais également à l'effet Mullins. Les effets de déformation plastiques sont identifiés grâce à l'amplitude de la déformation résiduelle, discutée plus loin.

Lors du calcul des aires des boucles d'hystérésis, pour les cycles de première charge au delà du premier cycle à 40 % de déformation, une étape de reconstruction est nécessaire pour tenir compte de l'adoucissement dû à l'effet Mullins. La figure 4.3 illustre cette étape de reconstruction pour le 1er cycle à 120 % de déformation du matériau MFC20 INIT0. La courbe de 1ère charge à 120 % de déformation est reconstruite grâce à la courbe de 1ère charge jusqu'à 40 % de déformation, puis la partie vierge de la courbe de première charge entre 40 % et 80 % de déformation, et enfin la partie vierge de la courbe de première charge entre 80 % et 120 % de déformation. Des droites ont été utilisées pour combler les transitions entre ces segments de courbes. Ce protocole a été utilisé pour le calcul des aires des boucles d'hystérésis des cycles de première charge au delà du premier cycle à 40 % de déformation.




(a) Sans reconstruction.

(b) Avec reconstruction.

FIGURE 4.3 – Description de la reconstruction de l'aire du 1er cycle à 120 % de déformation afin de ne pas prendre en compte l'adoucissement dû à l'effet Mullins des cycles précédents à 40 % et 80 % de déformation.

La figure 4.4 présente l'énergie dissipée lors des premiers et deuxièmes cycles de défor-

mation pour le matériau MFC20 INIT0. Les aires du premier cycle à 80 % de déformation et du deuxième cycle à 120 % de déformation sont illustrées à titre d'exemple. L'énergie dissipée lors des premiers cycles de déformation, pour un matériau vierge, atteint une valeur jusqu'à 7 fois plus importante que l'énergie dissipée lors des deuxièmes cycles.

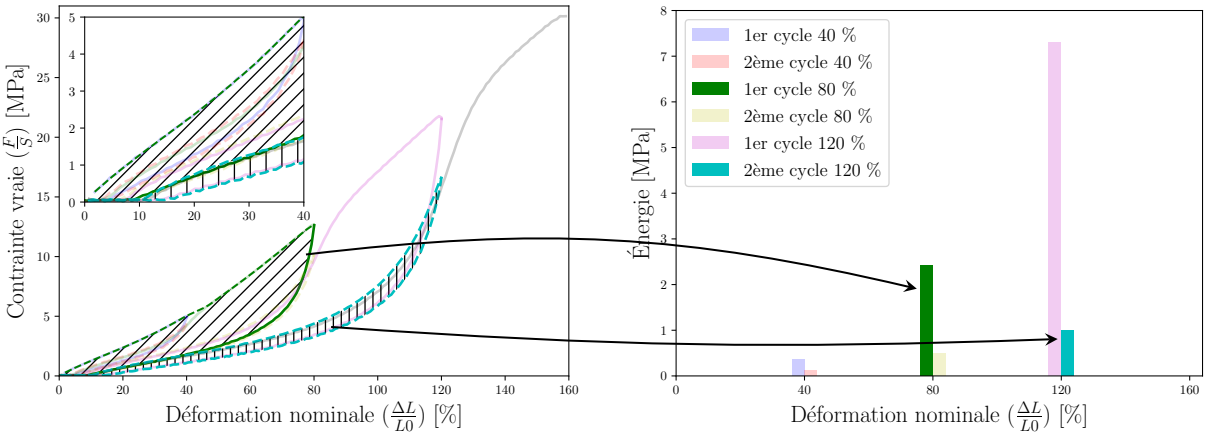



FIGURE 4.4 – Comparaison des effets visqueux entre les cycles de première charge (matériau vierge), et de deuxième charge (matériau non vierge), pour le matériau MFC20 et l'orientation INIT0. Exemple de calcul de l'énergie dissipée lors du premier cycle à 80 %, et du deuxième cycle à 120 % de déformation.

Les effets visqueux induisent également une dépendance de la réponse du matériau à la vitesse de sollicitation. Afin de vérifier que les effets visqueux sont peu importants à la vitesse de déformation des essais présentés dans ce chapitre (10 % $\cdot$ s$^{-1}$), un essai cyclique a été réalisé à une vitesse de déformation de 2,5 % $\cdot$ s$^{-1}$ et de 25 % $\cdot$ s$^{-1}$, sur le matériau MFC20 INIT0 et MFC20 INIT90. La figure 4.5, présente les résultats. Une légère différence est observée entre les deux vitesses de sollicitation pour les deux orientations initiales de MFC, qui confirme une faible contribution des effets visqueux, à ces vitesses de sollicitation.

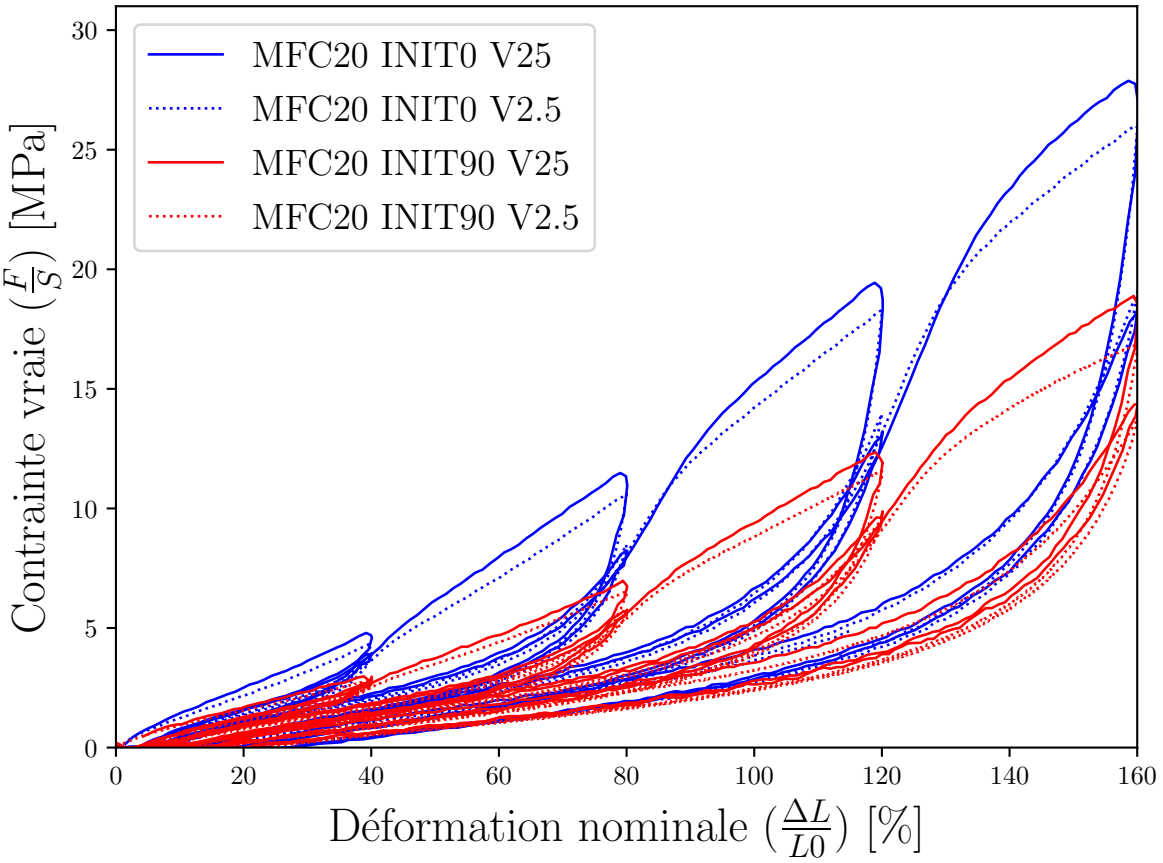



FIGURE 4.5 – Comparaison du comportement mécanique entre des essais cycliques réalisés à une vitesse de solicitation de 2,5 %·s$^{-1}$ et de 25 %·s$^{-1}$ effectués sur les matériaux MFC20 INIT0 et MFC20 INIT90.

### 4.1.3 Déformation résiduelle

La déformation résiduelle est la déformation observée après un cycle de chargement/-déchargement. Cette déformation n'est pas complètement irréversible puisqu'après un temps de relaxation, une partie de cette déformation peut être recouvrée grâce aux effets viscoélastiques [128]. Par exemple, pour un matériau EPDM chargé de noir de carbone, après un cycle de chargement/déchargement jusqu'à une valeur maximale de 200 % de déformation, une déformation résiduelle instantanée de 31 % est observée, après 20 min de relaxation, cette déformation n'est plus que de 13 %, et après 48 h, cette déformation est de 12 % [138]. Cela montre qu'une grande partie de la déformation résiduelle instantanée peut être recouvrée, et cela, après un temps assez court (20 min).

La figure 4.6 présente le comportement du matériau MFC20 INIT0 lors d'un essai cyclique réalisé avec 30 min de relaxation imposés à la fin de chaque cycle de chargement/déchargement. La déformation résiduelle instantanée peut être identifiée grâce à la déformation résiduelle de la courbe de déchargement d'un cycle, alors que la déformation résiduelle après 30 min peut être identifiée grâce à la déformation résiduelle observée sur la courbe de chargement du cycle suivant (après le temps de relaxation de 30 min). Par exemple, la déformation résiduelle instantanée du cycle à 120 % de déformation est d'en-

viron 13 % (point d1 sur la figure 4.6), alors que la déformation résiduelle après 30 min est d'environ 5 % (point d2 sur la figure 4.6). La déformation résiduelle est alors égale à ∼5 % de la déformation maximale précédemment atteinte.

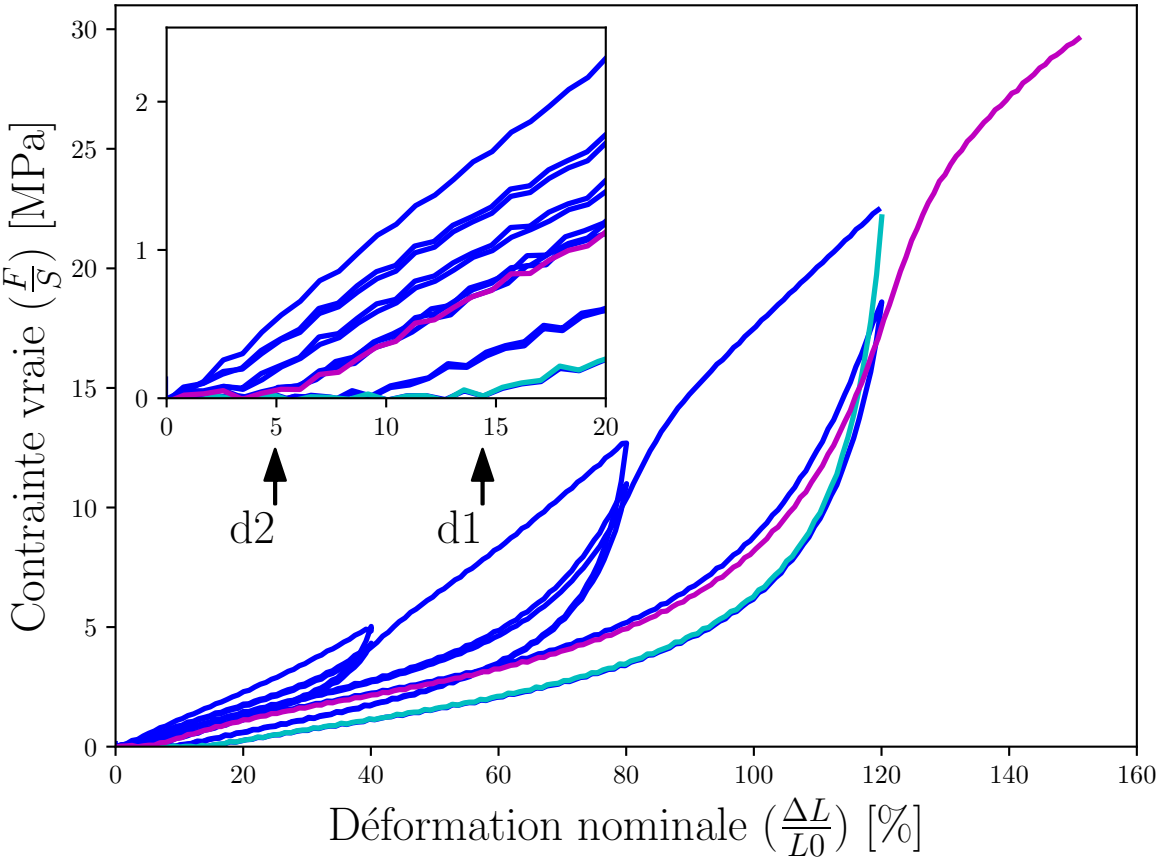


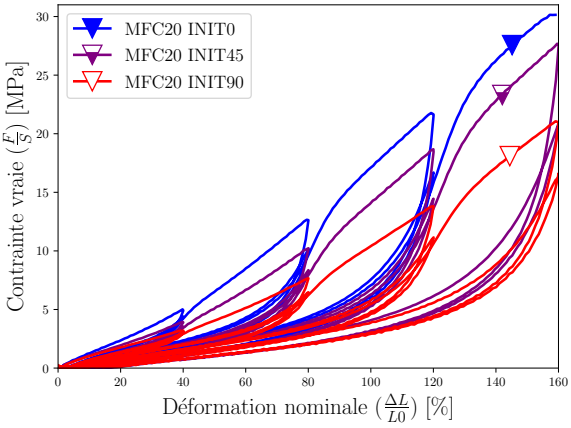

FIGURE 4.6 – Réponse mécanique du matériau MFC20 INIT0 lors d'un essai cyclique de traction uniaxiale avec un temps de relaxation de 30 min entre chaque cycle de déformation. Le point d1 indique la valeur de déformation pour laquelle la contrainte est nulle lors du retour aux dimensions initiale de l'éprouvette du cycle à 120 % de déformation. Le point d2 indique la valeur de déformation pour laquelle la contrainte n'est plus nulle lors de l'étirement de l'éprouvette du cycle suivant.

La déformation résiduelle, après un temps de relaxation de 30 min, indique que la moitié de la déformation résiduelle instantanée n'est pas irréversible, mais peut être recouvrée grâce aux effets viscoélastiques. Les faibles déformations plastiques sont négligées dans la suite du document, seuls l'effet Mullins et les effets viscoélastiques sont considérés.

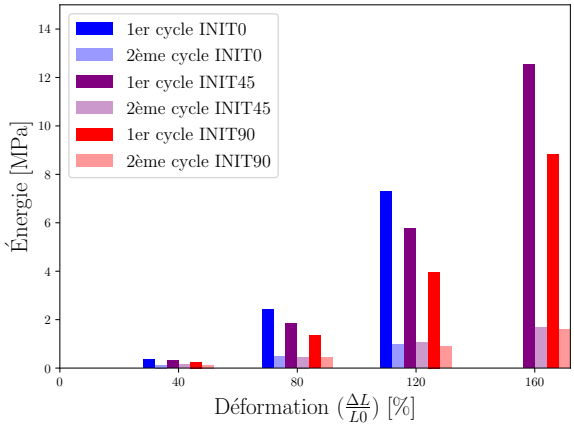
### 4.1.4 Comportement global

La figure 4.7 présente les résultats d'essais cycliques de traction uniaxiale pour les trois taux de charges et les trois orientations initiales de MFC. Une anisotropie similaire à celle reportée dans le chapitre précédent lors des essais monotones est observée. Tous les phénomènes décrits ci-dessus, pour le matériau MFC20 INIT0, sont également observés

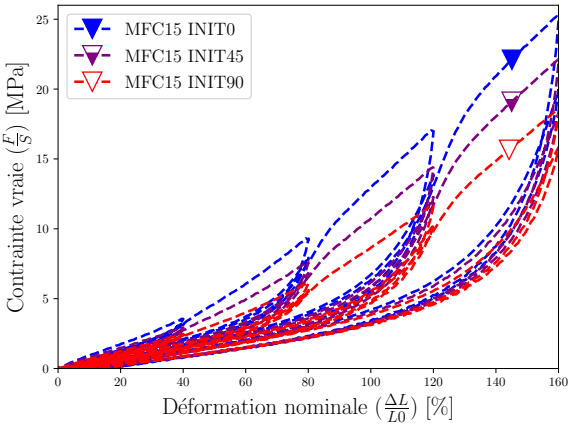
pour les matériaux MFC20, MFC15 et MFC10, et les orientations initiales INIT0, INIT45 et INIT90, en plus de l'anisotropie. Les effets visqueux sont également présentés sur la figure 4.7, avec l'aire des boucles d'hystérésis des 1ers et 2ème cycles de déformation. L'énergie dissipée par les effets visqueux est beaucoup plus faible lors des cycles de 2ème charge par rapport aux cycles de 1ère charge, pour les trois taux de charges et les trois orientations initiales de MFC. Les effets de l'orientation initiale des MFC sur l'énergie dissipée seront discutés dans la partie 4.3 sur les effets viscoélastiques.



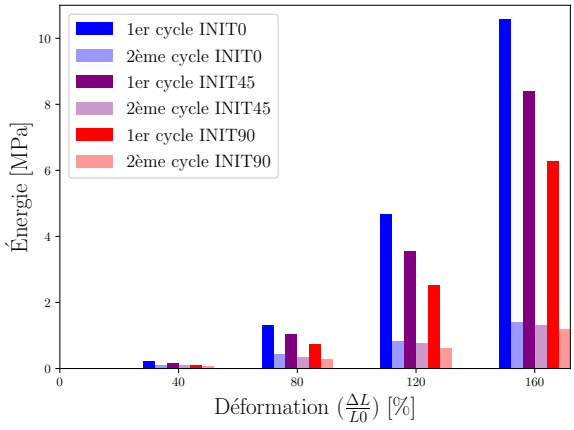

(a) MFC20



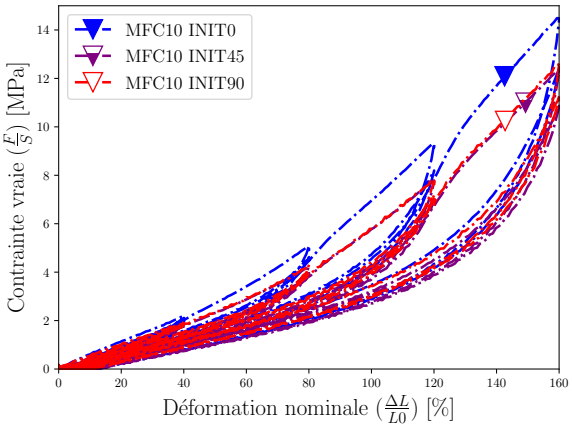

(b) MFC20



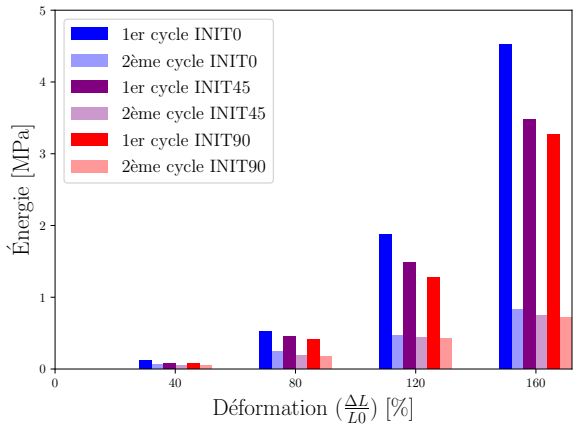

(c) MFC15




(d) MFC15




(e) MFC10




(f) MFC10

FIGURE 4.7 – Réponse mécanique des éprouvettes INIT0, INIT45 et INIT90, pour les matériaux MFC10, MFC15 et MFC20 lors d'essais cycliques de traction uniaxiale. Aire des boucles d'hystérésis lors des cycles de déformation de 1ère et 2ème charge.

Pour les trois taux de charges, la grande différence de contrainte entre les courbes de 1ère et de 2ème charge de chaque cycle de déformation, ainsi que la faible énergie dissipée lors des 2èmes cycles par rapport aux 1ers cycles, montre que l'effet Mullins est le phénomène prépondérant dans le matériau.

Pour un silicone chargé anisotrope ainsi qu'un élastomère thermoplastique anisotrope, des essais cycliques ont mis en évidence une grande différence de contraintes entre la 1ère et 2ème charge, de larges boucles d'hystérésis pour les cycles de 1ère charge, et de faibles boucles d'hystérésis pour les cycles de 2ème charge, ce qui peut indiquer un effet Mullins plus important que les effets visqueux [113]. Pour un SBR renforcé par 40 pce (pourcentage de caoutchouc équivalent) de noir de carbone, les effets visqueux sont également secondaires par rapport à l'effet Mullins [144], à des vitesses de sollicitations modérées (10 $\% \cdot s^{-1}$). Quant à l'utilisation de nanocellulose comme particule renforçante, bien que la formation de liaisons fortes charges/matrice, grâce à l'utilisation d'un agent de couplage, permet de réduire l'effet Mullins [145], les courbes d'essais cycliques de traction indiquent tout de même un effet Mullins assez important par rapport aux effets purement visqueux.

### 4.1.5 Conclusions

Cette première partie sur la présentation du comportement des matériaux chargés a montré que l'effet Mullins est le phénomène le plus prononcé lors des essais cycliques. Les effets de dissipation d'énergie sont très faibles à partir de la deuxième charge (environ sept fois inférieures par rapport à la première charge). Une quasi indépendance à la vitesse de sollicitation ont confirmé que les effets visqueux ne sont pas prédominants dans le matériau. La déformation résiduelle après un temps de relaxation de 30 min est d'environ 5 % de la déformation maximale, ce qui est négligeable dans une première approche. L'anisotropie entre les 3 orientations initiales de MFC est semblable à celle observée lors des essais monotones présentés dans le chapitre précédent.

## 4.2 Effet Mullins

Le premier objectif de cette partie est de qualifier l'influence de l'orientation initiale des MFC sur l'effet Mullins pour mieux comprendre les mécanismes de ce phénomène dans les élastomères renforcés par des charges anisotropes. L'impact de l'augmentation du taux de charges sur l'effet Mullins est également caractérisé. Toujours dans l'idée de mieux comprendre les mécanismes de l'effet Mullins, le second objectif est de vérifier la réversibilité de la rotation des MFC, au cours de la déformation, lors d'essais cycliques.

L'effet Mullins peut être quantifié, lors d'essais cycliques, grâce à un ratio de contraintes entre la première et la deuxième charge, au même niveau de déformation [126], pour chaque cycle de chargement/déchargement. Le calcul du ratio de contraintes est décrit sur la figure 4.8 pour le cycle à 120 % de déformation du matériau MFC20 INIT0. Plus le ratio de contraintes est proche de 1, moins l'effet Mullins est important, et inversement, plus le ratio de contrainte est proche de 0, plus l'effet Mullins est important. Il est ainsi possible de comparer l'effet Mullins pour les différentes orientations initiales et les différents taux de charges. Comme décrit dans la partie précédente, les courbes de première charge, pour les cycles au delà du premier cycle à 40 % de déformation, ont été reconstruites (figure 4.3) et utilisées pour le calcul du ratio de contraintes. Comme discuté précédemment, la courbe de deuxième charge rejoint la courbe de première charge après une légère transition, lorsque la déformation maximale précédente est dépassée. Autrement dit, les points C5 et C6, sur la figure 4.8, ne sont pas confondus. Pour rattraper ce décalage, dû à la déformation résiduelle, il est possible de décaler toutes les courbes de chargement pour qu'elles commencent à un niveau de 0 % de déformation. Ce décalage n'a pas été fait ici et les courbes ont été laissées brutes.

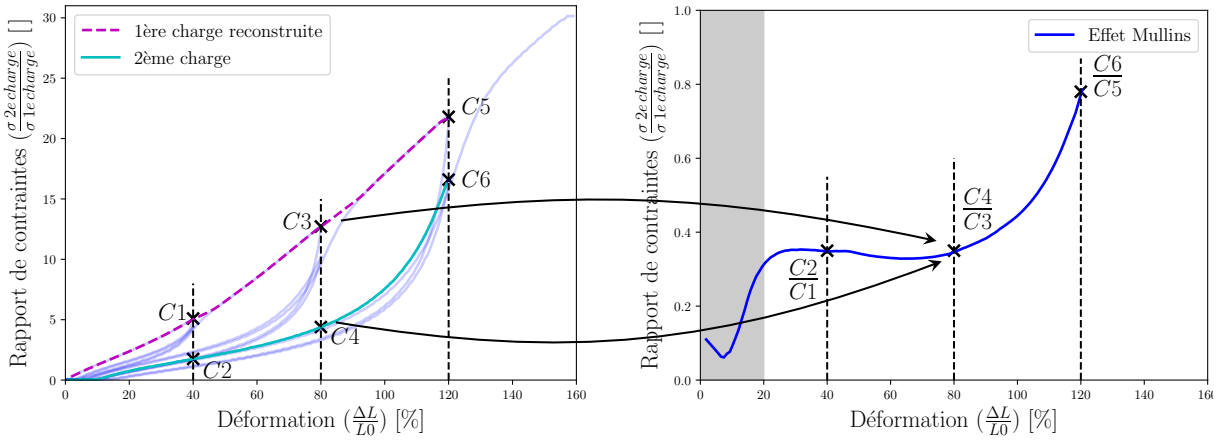



FIGURE 4.8 – Exemple de construction du ratio de contraintes pour quantifier l'effet Mullins pour le cycle 3 du matériau MFC20 INIT0. Les points C3 et C4 sur la courbe contrainte-déformation, sont respectivement les mesures de contraintes pour la 1ère et 2ème charge à 80 % de déformation, du cycle à 120 % de déformation. Ces points servent à calculer le point $\frac{C4}{C3}$ sur la courbe d'effet Mullins. En calculant ce ratio pour toutes les valeurs de déformation, il est possible d'obtenir une courbe d'effet Mullins en fonction de la déformation.

Des essais cycliques similaires de traction uniaxiale ont été réalisés *in situ* lors d'essais de diffraction de rayons X. L'orientation moyenne des MFC ainsi que leur dispersion au-

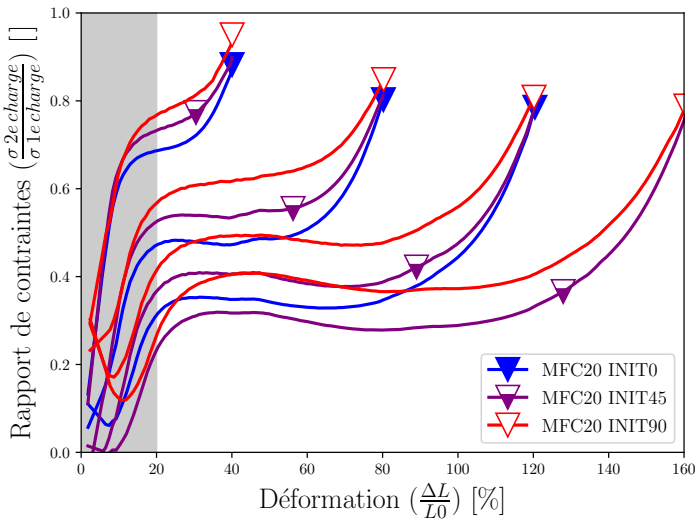
tour de cette orientation moyenne sont quantifiées grâce à l'ajustement d'une distribution de von Mises modifiée, proposée pour un matériau isotrope transverse [101].

### 4.2.1 Influence de l'orientation initiale de MFC

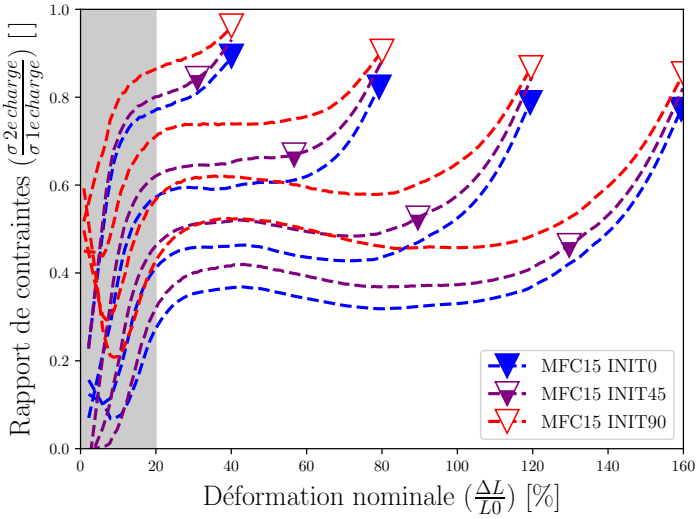
La figure 4.9 présente l'effet Mullins en fonction de la déformation, pour chaque orientation initiale de MFC, et chaque taux de charges. La première partie grisée de chaque figure n'est pas représentative, à cause des erreurs importantes provenant de l'expérience aux faibles valeurs de déformation et également du flambement des éprouvettes lors du retour aux dimensions initiales après un premier cycle de déformation.

Pour les trois différents taux de charges, une différence d'effet Mullins est observée entre les trois orientations initiales de MFC à chaque cycle de déformation. L'effet Mullins est le plus prononcé pour l'orientation INIT0, le moins prononcé pour l'orientation INIT90, et une situation intermédiaire est observée pour l'orientation INIT45.

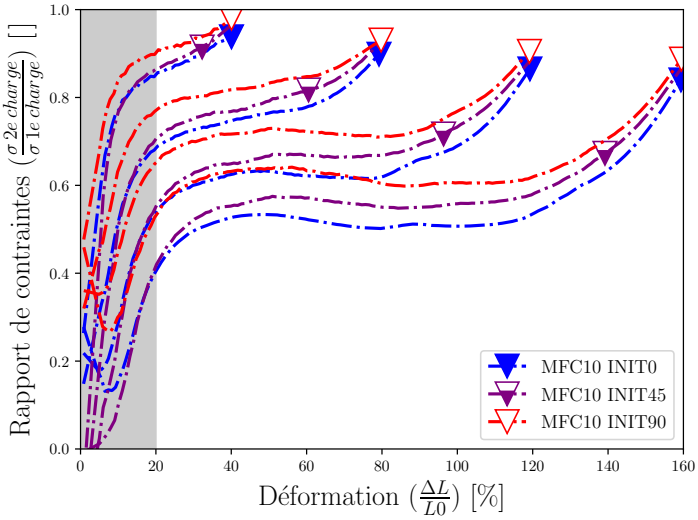
La figure 4.9 montre également que l'effet Mullins évolue avec la déformation. Un effet Mullins quasiment constant au cours de la déformation, formant approximativement un plateau horizontal, est observé pour des valeurs de déformation jusqu'à environ trois quart de la déformation maximale précédemment atteinte. Au delà, une forte augmentation de l'effet Mullins est constatée lorsque la déformation se rapproche de la déformation maximale.




(a) MFC20




(b) MFC15




(c) MFC10

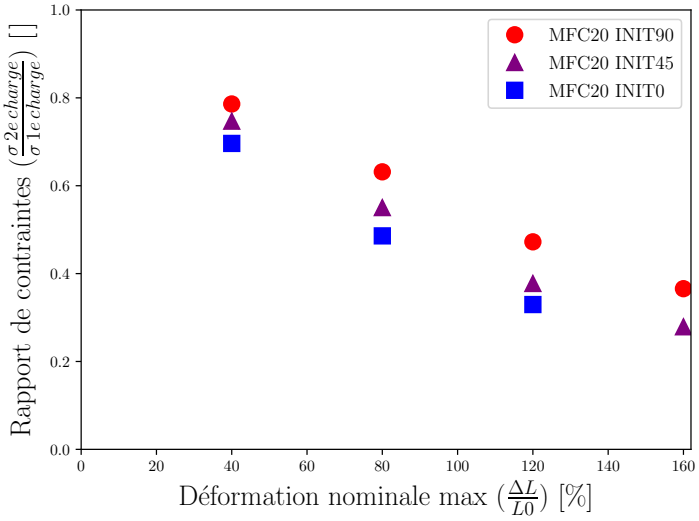
FIGURE 4.9 – Quantification de l'effet Mullins grâce au rapport de contraintes entre la 1ère et 2ème charges lors d'essais cycliques de traction uniaxiale pour les différentes orientations initiales de MFC.

Les écarts d'effet Mullins entre les différentes orientations de MFC montrent que l'effet Mullins est anisotrope dans le cas du matériau SBR/MFC étudié ici.

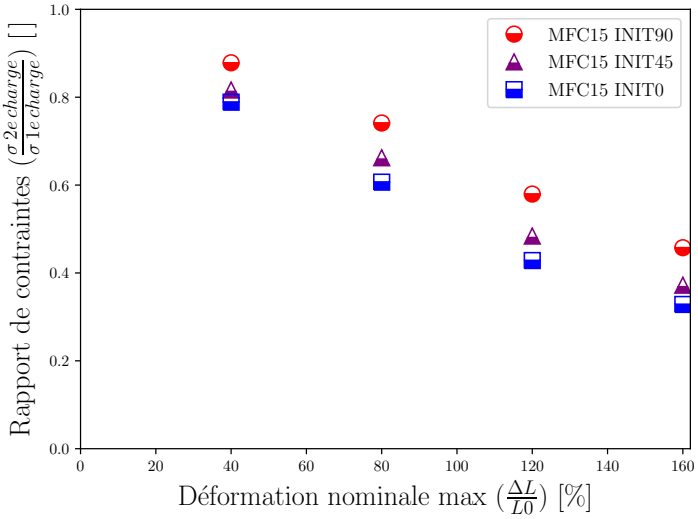
Certaines évidences expérimentales, sur un système PDMS/Silice/Dioxetane, ont montré par mechanoluminescence que la rupture de liaisons covalentes joue un rôle primordial dans l'effet Mullins [8]. D'autre part, l'hypothèse selon laquelle les liaisons rompues lors de l'effet Mullins sont les liaisons situées aux deux pôles des agrégats de charges orientés dans la direction de traction a déjà été formulée [128]. Le chapitre précédent, sur l'orientation des MFC au cours de la déformation, a mis en évidence une rotation des MFC initialement désalignées par rapport à la direction de traction lors de l'allongement du matériau. L'augmentation de la contrainte à rupture pour les éprouvettes avec les

MFC initialement les plus désalignées par rapport à la direction de traction indique que cette rotation permet au système de se réorganiser favorablement et de mieux répartir les contraintes au sein des chaines macromoléculaires de l'élastomère. Il est donc logique de penser que la rupture de liaisons covalentes a lieu principalement entre les MFC alignées dans la direction de traction et la matrice, et donc qu'il y a plus de liaisons rompues dans le cas des éprouvettes INIT0 que INIT45 et INIT90. Cela pourrait expliquer simplement que l'effet Mullins est plus prononcé pour les éprouvettes INIT0 que INIT45 et INIT90.

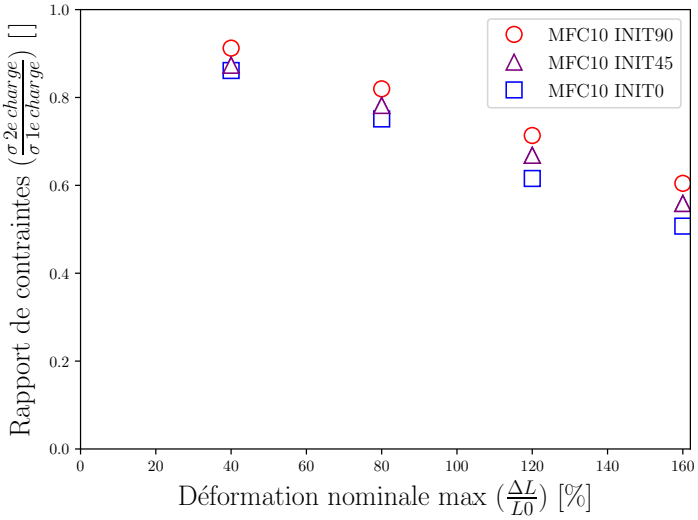
La valeur du plateau horizontal du rapport de contraintes peut être utilisée afin de qualifier l'effet Mullins pour un certains niveau de déformation maximale déjà atteint. La figure 4.10 présente la valeur du plateau horizontal pour les cycles à une déformation maximale de 40 %, 80 %, 120 % et 160 %, pour les trois orientations initiales de MFC et les trois taux de charges. Une augmentation linéaire de l'effet Mullins en fonction de l'augmentation de la déformation maximale est observée, ce qui indique que plus la déformation maximale précédemment atteinte est importante, plus l'effet Mullins est important. Cette augmentation ne dépend quasiment pas de l'orientation initiale de MFC.




(a) MFC20




(b) MFC15



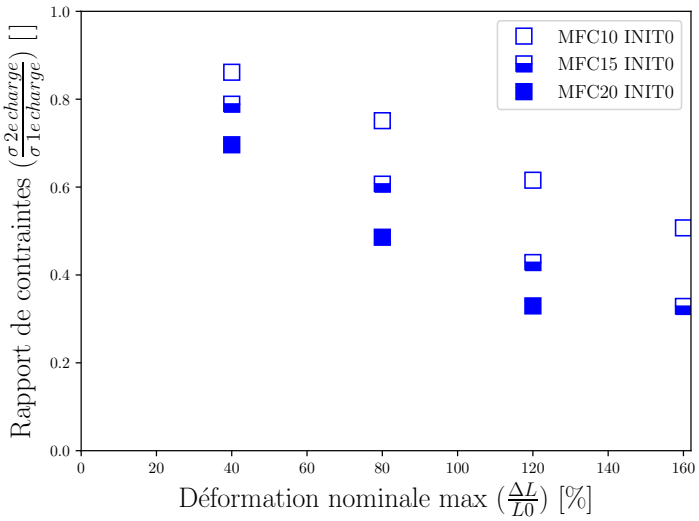

(c) MFC10

FIGURE 4.10 – Quantification du plateau horizontal de l'effet Mullins pour une valeur maximale précédemment atteinte.

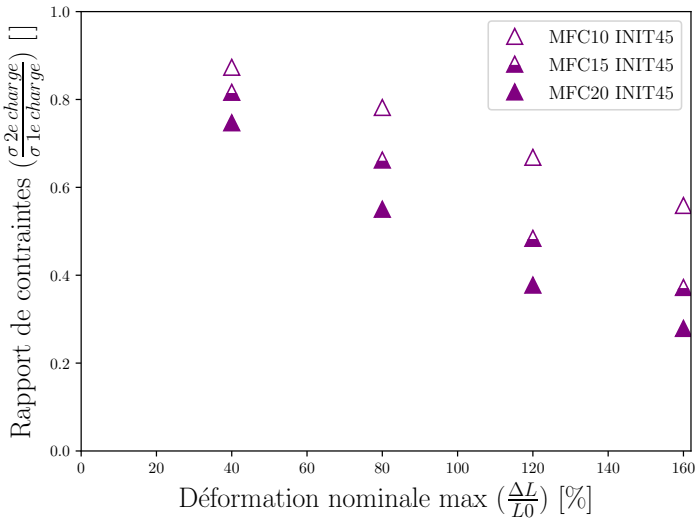
L'amplification de l'effet Mullins avec l'augmentation de la déformation maximale est largement connue [128, 130], et c'est bien ce qui est observée ici pour le matériau SBR/MFC, indépendamment de l'orientation initiale de MFC.

### 4.2.2 Influence du taux de MFC

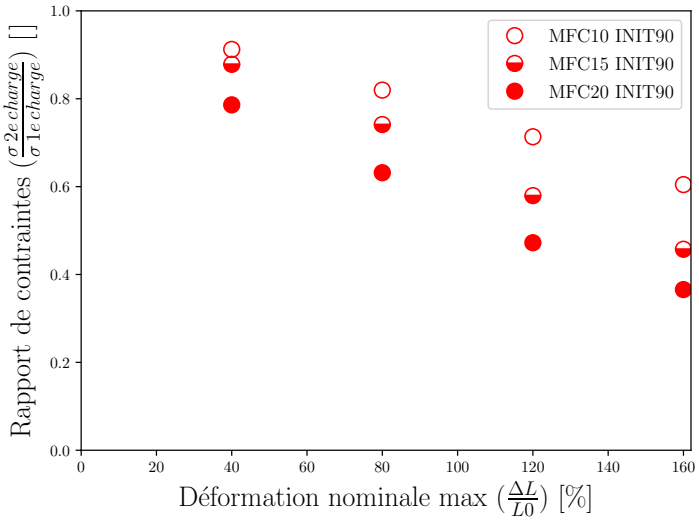
La figure 4.11 présente la valeur du plateau horizontal du rapport de contraintes qui qualifie l'effet Mullins (figure 4.10) en fonction de la déformation maximale, pour chaque orientation initiale de MFC et pour les trois taux de charges. Plus la valeur du rapport de contraintes est proche de 0, plus l'effet Mullins est important. Pour les trois orientations initiales de MFC, une augmentation de l'effet Mullins est observée avec l'augmentation du taux de charges.




(a) INIT0




(b) INIT45




(c) INIT90

FIGURE 4.11 – Influence du taux de charges sur l'effet Mullins, en fonction de la déformation maximale déjà atteinte, pour chaque orientation initiale de MFC.

L'augmentation du taux de charges peut conduire à une augmentation de l'effet Mullins [15] simplement par la hausse du nombre de liaisons charge/matrice.

Le phénomène d'amplification des déformations, induit par l'introduction de particules rigides dans une matrice souple, peut également contribuer à l'augmentation de l'effet Mullins avec la hausse du taux de charges [7].

Il a également été montré que l'augmentation de la taille des agrégats induit une augmentation de l'effet Mullins sur un système NR/BR/Si [129]. Dans ce cas, l'augmentation de l'effet Mullins avec l'augmentation du taux de charges peut indiquer une moins bonne dispersion des charges dans la matrice. Des clichés MET et MEB pourraient apporter une information sur l'état de dispersion des charges dans la matrice, et confirmer ou non la formation d'agrégats de taille plus importante avec l'augmentation du taux de charges.

### 4.2.3 Orientation des MFC au cours des cycles de déformation

Après avoir discuté l'influence de l'orientation initiale de MFC, et vu que l'effet Mullins était plus important pour les éprouvettes INIT0 que pour INIT45 et INIT90, probablement à cause de la rupture de liaisons fortes entre les charges orientées dans la direction de traction et la matrice, ainsi que l'influence du taux de charges, l'orientation des MFC au cours de la déformation pendant les essais cycliques est présentée.

L'objectif est de vérifier la réversibilité de la rotation des charges au cours des cycles de déformation croissants.

Pour rappel, comme dans le chapitre précédent sur les essais monotones de traction uniaxiale réalisés *in situ* lors d'essais de diffraction de rayons X, l'orientation moyenne des MFC et leur dispersion autour de cette orientation, sont extraits des données expérimentales de diffraction de rayons X, par l'ajustement d'une distribution de von Mises modifiée, proposée pour un matériau isotrope transverse [101]. L'orientation moyenne correspond simplement à la position angulaire du centre du pic de la fonction, alors que le paramètre de dispersion "$\kappa$", relié à la largeur du pic, varie entre 0 et 1/3, correspondant respectivement à un état idéal parfaitement orienté et un état d'orientation complètement aléatoire. Une description détaillée de la procédure d'ajustement de la fonction sur les données de diffraction de rayons X a été présentée dans le chapitre 2, partie 2.8.

Les mesures de diffraction de rayons X pendant les essais cycliques ont été réalisées uniquement sur le matériau MFC20, pour des raisons de temps de faisceau disponible.

Afin d'introduire le déroulement de l'essai cyclique réalisé, la figure 4.12 présente la déformation en fonction du cycle, où chaque point marque une mesure de diffraction de rayons X. Après le premier cycle, à chaque retour à 0 % de déformation, aucune mesure de diffraction de rayons X n'a pu être effectuée à cause du flambement des éprouvettes.

L'orientation moyenne des MFC, au cours de la déformation des essais cycliques de traction uniaxiale, est présentée sur la figure 4.12 pour le matériau MFC20 et les trois différentes orientations initiales de MFC. Comme décrit dans le chapitre précédent sur les essais monotones de traction uniaxiale, l'orientation moyenne des MFC tend vers la direction de traction avec l'augmentation de la déformation. Lors des essais cycliques, une rotation des MFC vers la direction de traction est bien observée lors de l'allongement des éprouvettes, alors qu'une rotation dans la direction inverse est observée lors de leur retour

aux dimensions initiales. Comme lors des essais monotones, le phénomène de rotation des MFC est beaucoup plus important pour l'orientation INIT90 que INIT45 et INIT0.

Due aux erreurs expérimentales de manipulation, lors du placement des éprouvettes dans les mors de la machine de traction installée devant le faisceau de rayons X, l'orientation initiale des éprouvettes INIT0, INIT45 et INIT90 n'est pas exactement 0°, 45° et 90°, mais environ 7°, 42° et 83°, respectivement.

Les mesures du cycle 3 n'ont pas toutes pu être réalisées pour l'éprouvette INIT0 à cause de sa rupture après l'étape à 120 % de déformation.

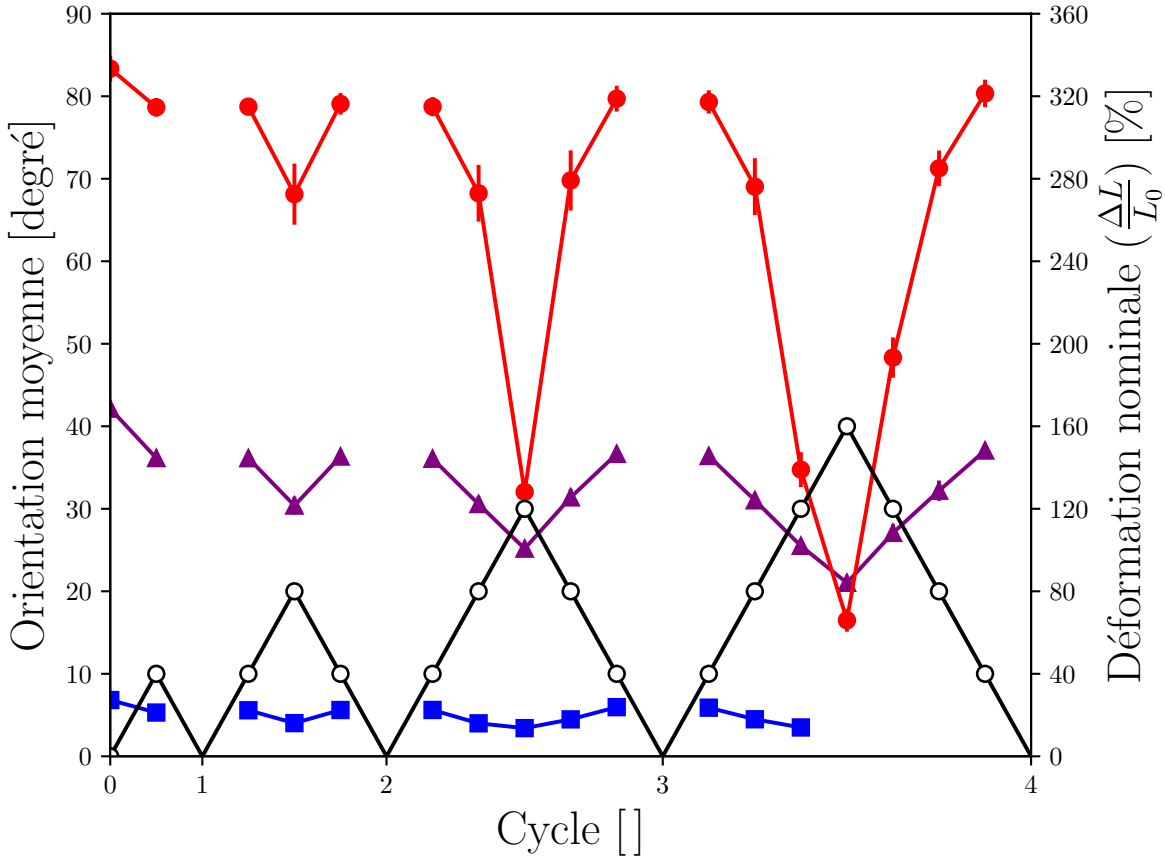



FIGURE 4.12 – Rotation moyenne des MFC au sein du matériau lors d'essais cycliques de traction uniaxiale. INIT0 —■—, INIT45 —▲—, INIT90 —●—, déformation —○—.

La figure 4.13 présente l'évolution du paramètre de dispersion "$\kappa$" au cours des cycles de déformation de traction uniaxiale, pour le matériau MFC20 et les trois orientations initiales de MFC. Une évolution du paramètre de dispersion similaire à celle décrite par les essais monotones présentés dans le chapitre précédent, est observée pour les essais cycliques, lors de l'allongement des éprouvettes. Comme pour les valeurs d'orientation moyennes présentées ci-dessus, une variation inverse du paramètre de dispersion est observée lors du retour aux dimensions initiales des éprouvettes.

Une variation de la dispersion d'orientation, à l'état non déformé, similaire à celle observée lors des essais monotones, est observée entre les trois éprouvettes INIT0, INIT45

et INIT90. Comme discutée dans le chapitre précédent, cette variation est due à certaines manipulations manuelles lors de l'étape d'extrusion de la fabrication des matériaux.

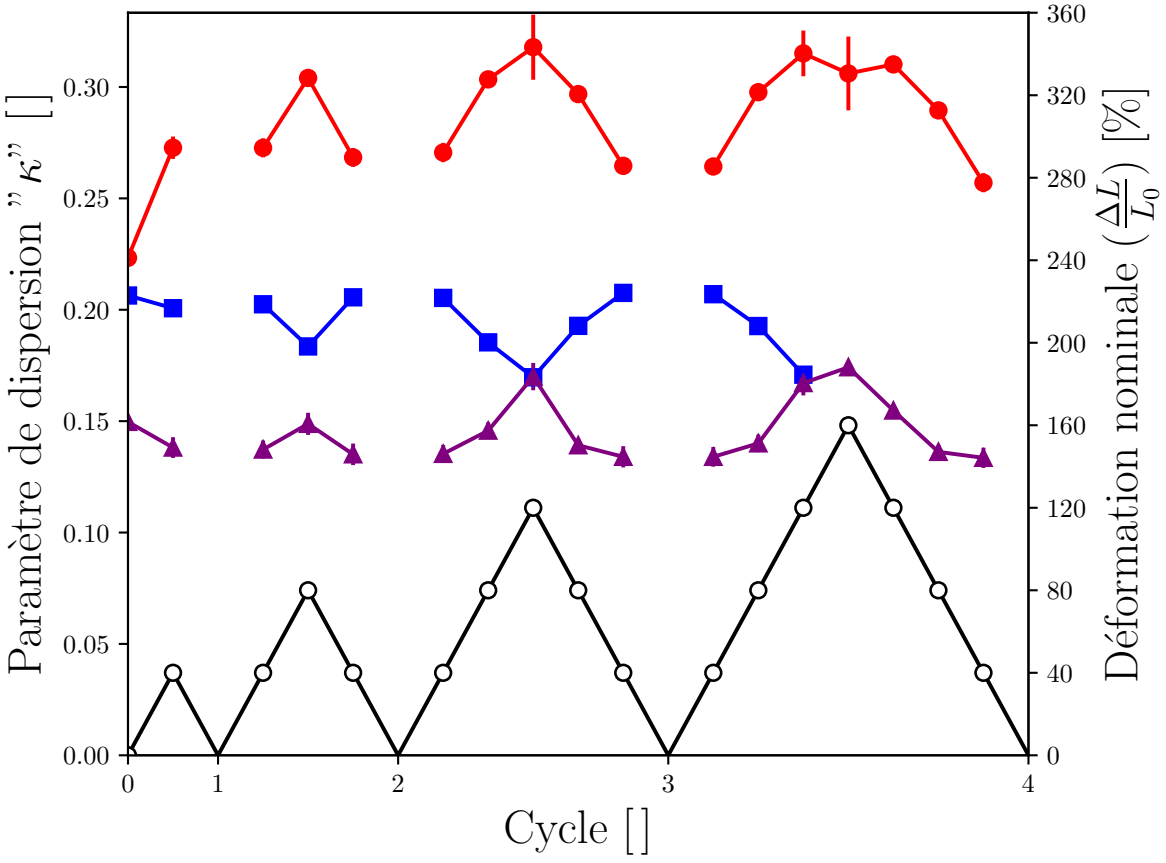



FIGURE 4.13 – Dispersion d'orientation des MFC au sein du matériau lors d'essais cycliques de traction uniaxiale quantifiée grâce au paramètre $\kappa$ ($\kappa = 0$ : parfaitement aligné, $\kappa = 1/3$ : complètement aléatoire). INIT0 —■—, INIT45 —▲—, INIT90 —●—, déformation —○—.

Les figures 4.12 et 4.13 sur l'orientation moyenne des MFC et leur dispersion autour de cette orientation lors de la déformation ont montré que les résultats des essais cycliques sont cohérents avec les résultats des essais monotones présentés dans le chapitre précédent. Ces résultats montrent également la rotation inverse des MFC lors du retour aux dimensions initiales des éprouvettes. Néanmoins, ce qui nous intéresse dans ce chapitre est la réversibilité du phénomène de rotation des MFC. Pour étudier cela, les valeurs d'orientation moyennes et de dispersion d'orientation, à 40 % et 80 % de déformation, sont reliées en fonction du cycle de déformation.

La figure 4.14 présente la valeur d'orientation moyenne des MFC à 40 % et 80 % de déformation, respectivement en lignes pointillées et pointillées mixtes, au cours des cycles de déformation. Afin de faciliter la compréhension de la figure, les courbes d'orientation en fonction de la déformation, présentées sur la figures 4.12, sont affichées en traits continus semi-transparents. Une orientation moyenne constante des MFC à 40 % et 80 % de déformation est observée au cours des cycles de chargement/déchargement, quelle que soit l'orientation initiale des MFC.

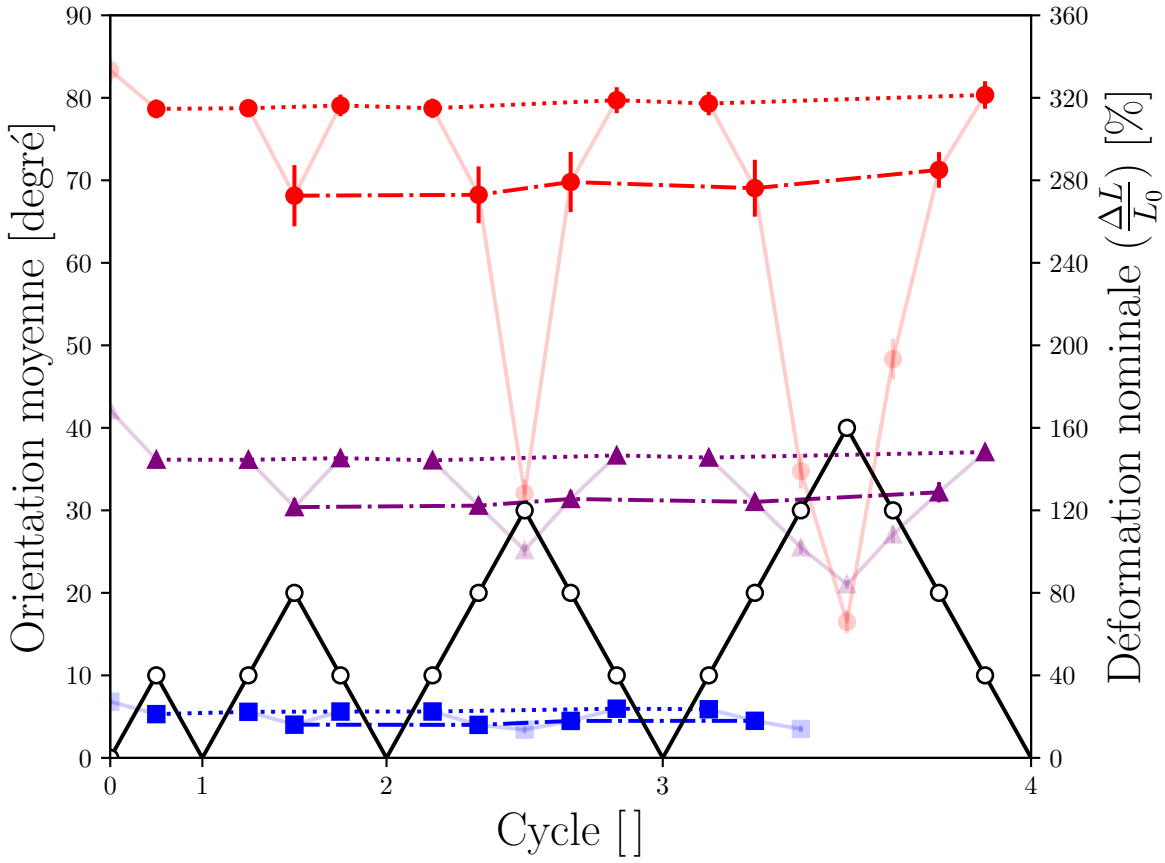



FIGURE 4.14 – Rotation moyenne des MFC au sein du matériau lors d'essais cycliques de traction uniaxiale. 40 % de déformation INIT0 ···■, INIT45 ···▲, INIT90 ···●, 80 % de déformation INIT0 -··■, INIT45 -··▲, INIT90 -··●, déformation —○.

De la même manière, l'évolution des valeurs de dispersion d'orientation à 40 % et 80 % de déformation, au cours des cycles de déformation, est présentée sur la figure 4.15. Pour les trois orientations initiales de MFC, une variation négligeable est observée au cours des cycles de déformation pour les valeurs de dispersion à 40 % et 80 % de déformation.

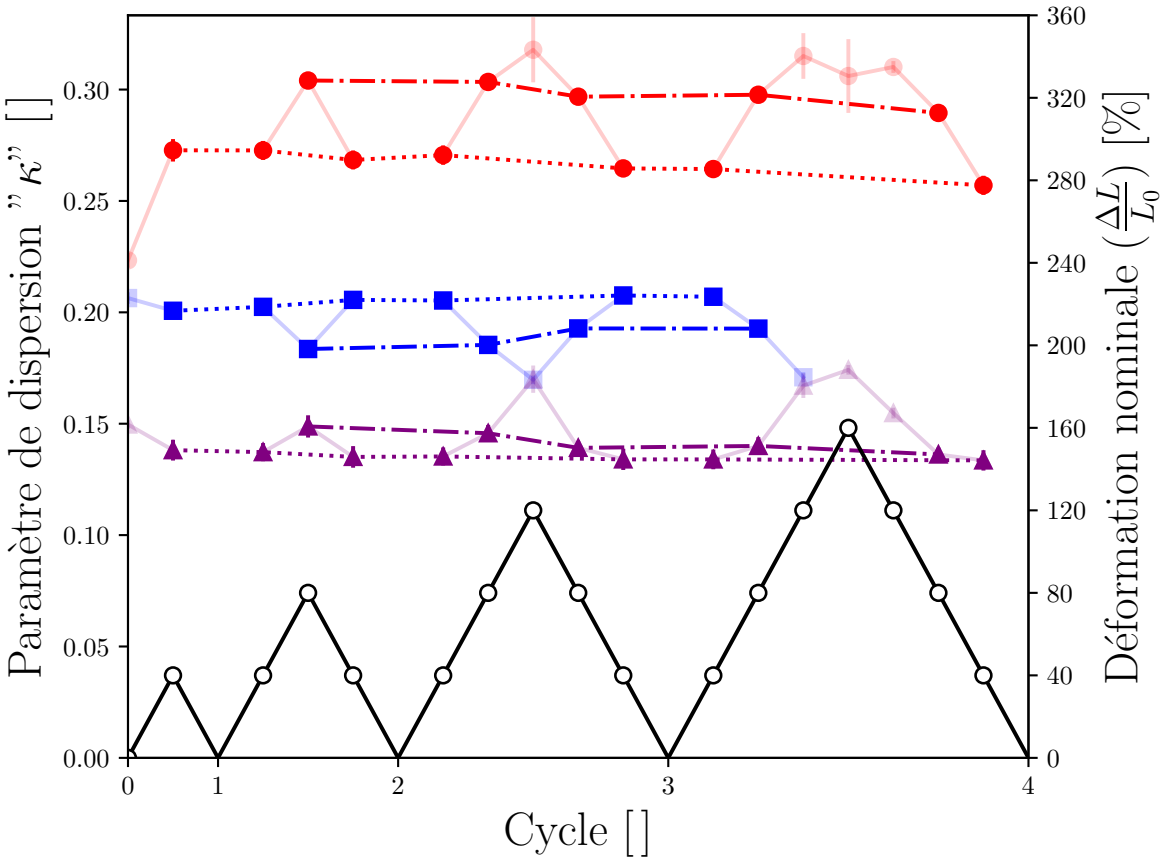



FIGURE 4.15 – Dispersion d'orientation des MFC au sein du matériau lors d'essais cycliques de traction uniaxiale quantifiée grâce au paramètre $\kappa$ ($\kappa = 0$ : parfaitement aligné, $\kappa = 1/3$ : complètement aléatoire). 40 % de déformation INIT0 ···■, INIT45 ···▲, INIT90 ···●, 80 % de déformation INIT0 -·-■, INIT45 -·-▲, INIT90 -·-●, déformation —○.

Comme pour un matériau SBR chargé avec des particules lamellaires d'argile orientées de manière isotrope dans le matériau [120], les résultats ont montré que l'état d'orientation des MFC est réversible au cours des cycles de chargement/déchargement, malgré un effet Mullins relativement prononcé. La vraisemblable rupture de liaisons entre les charges et la matrice, lorsque la déformation maximale précédente est dépassée, n'induit pas une modification de l'orientation des MFC. Des forces suffisamment importantes doivent permettre le retour des MFC à leur position initiale. Ces forces sont principalement dues aux liaisons fortes charge/matrice formées grâce à l'agent de couplage, car en l'absence d'agent de couplage, les charges s'orientent quand même vers la direction de traction lors du premier chargement, puis restent dans cette position "orientée" même lors du déchargement et des cycles de chargement/déchargement suivants [120].

### 4.2.4 Conclusions

Cette partie sur la qualification de l'effet Mullins a permis de montrer que pour le matériau SBR/MFC, l'effet Mullins est anisotrope. Il est respectivement, du plus au moins marqué pour l'orientation INIT0, INIT45 et INIT90. Cela est directement lié à la

rupture de liaisons charge/matrice, qui sont très probablement plus importantes dans le cas INIT0. Ce qui suggère que les charges alignées dans la direction de traction manquent de mécanismes pour mieux répartir les contraintes entre les chaines macromoléculaires de l'élastomère, contrairement aux charges désalignées par rapport à la direction de traction, qui peuvent tourner au cours de la déformation. Cette conclusion est cohérente avec l'hypothèse déjà formulée selon laquelle les liaisons rompues lors de l'effet Mullins sont des liaisons en contact aux pôles des charges alignées dans la direction de traction [9].

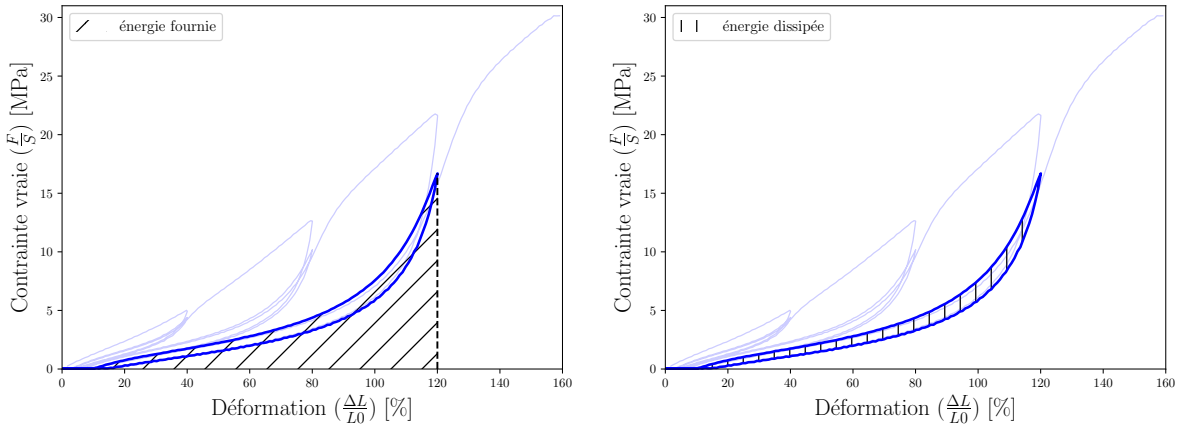
L'effet Mullins dépend également du taux de charges. L'hypothèse la plus vraisemblable est l'augmentation du nombre de liaisons introduites par la hausse du taux de charge. Il n'est pas exclu que la hausse du taux de charge entraine une augmentation de la taille des agrégats, qui aurait comme conséquence, une amplification de l'effet Mullins [129]. Il est possible que ces deux hypothèses se produisent simultanément.

Les mesures de diffraction de rayons X ont démontré une réversibilité de l'orientation des MFC au cours des cycles de déformation croissante, cela indépendamment de l'orientation initiale de MFC. Malgré la rupture de liaisons charge/matrice, impliquée par l'effet Mullins, des forces suffisamment fortes subsistent entre les charges et la matrice afin de faire revenir les MFC dans leur position de départ lors du retour aux dimensions initiales des éprouvettes durant les essais cycliques.

## 4.3 Viscoélasticité

Cette partie a été rédigée pour qualifier l'impact de la rotation des charges, lors de la déformation, sur les phénomènes viscoélastiques. Plusieurs travaux sur des élastomères renforcés par des particules anisotropes, ont montré que la formation de liaisons fortes charge/matrice, permet de diminuer les effets visqueux [120, 145], à notre connaissance, aucun travail n'a reporté l'influence de la rotation des charges au cours de la déformation.

Pour qualifier les effets viscoélastiques, l'aire des boucles d'hystérésis lors d'essais cycliques est utilisée. Afin de ne pas prendre en compte l'énergie dissipée par les mécanismes de l'effet Mullins, seulement les cycles de 2ème charge sont analysés ici, comme surlignés sur la figure 4.16 pour le matériau MFC20 INIT0. L'énergie fournie est calculée grâce à l'aire sous la courbe de chargement, comme représenté sur la figure 4.16a. L'énergie dissipée, lors d'un cycle de déformation, est calculée à partir de l'aire entre la courbe de chargement et la courbe de déchargement, comme présenté sur la figure 4.16b. Pour s'affranchir de l'énergie fournie qui diffère pour chaque cycle de déformation et chaque orientation initiale de MFC, le ratio énergie dissipée : énergie fournie est calculé. Ce ratio d'énergie dissipée est comparé pour les trois orientations initiales de MFC et pour chaque taux de charges.

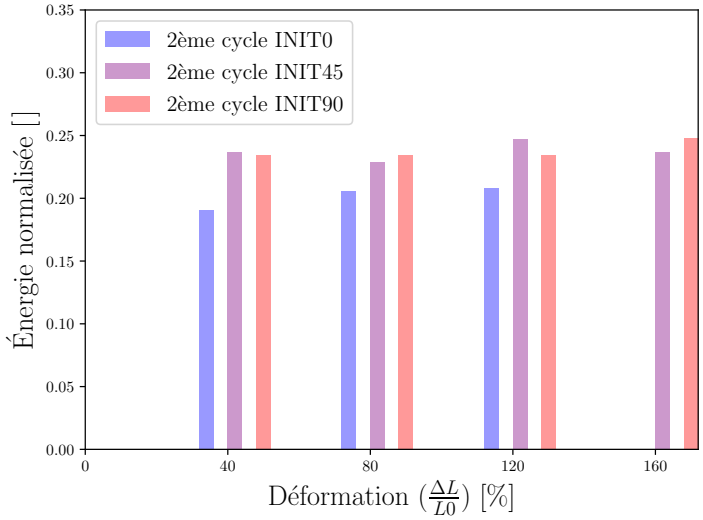



(a) Énergie fournie (b) Énergie dissipée

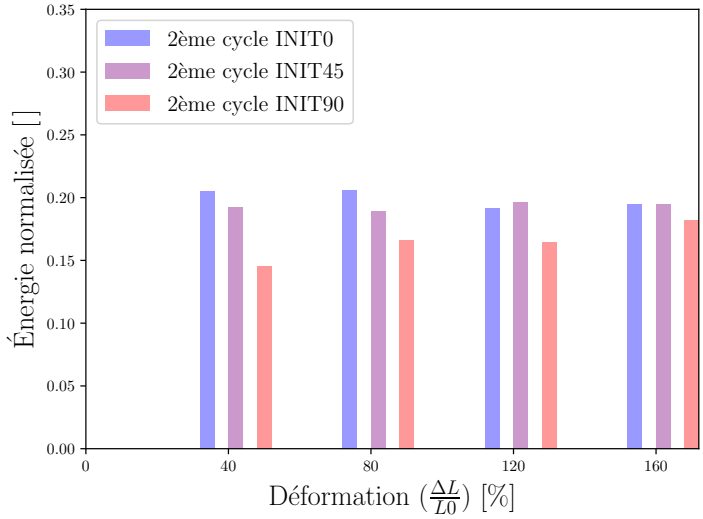
FIGURE 4.16 – Exemple d'évaluation de l'énergie fournie et dissipée, pour le 2ème cycle à 120 % de déformation du matériau MFC20 INIT0.

La figure 4.17 présente l'énergie dissipée normalisée (ratio énergie dissipée : énergie fournie), pour les trois taux de charges et les trois orientations initiales de MFC. Entre 40 % et 160 % de déformation, une énergie dissipée normalisée constante en fonction du taux de déformation est observée, et l'influence de l'orientation initiale des MFC est négligeable.

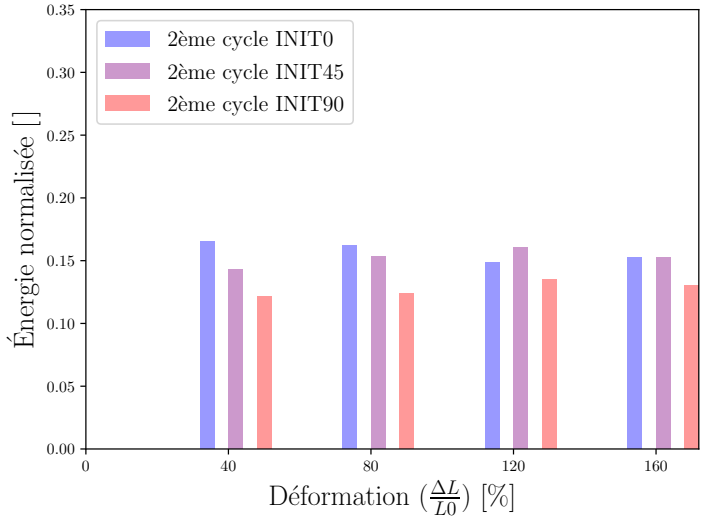
En comparant les figures 4.17a, 4.17b et 4.17c, une influence du taux de charge est observée. L'énergie dissipée normalisée est égale à environ 25 % pour le matériau MFC20, environ 20 % pour le matériau MFC15 et environ 15 % pour le matériau MFC10.




(a) MFC20




(b) MFC15




(c) MFC10

FIGURE 4.17 – Effets purement visqueux lors d'essais cycliques de traction uniaxiale, pour les trois taux de charges et les trois orientations initiales de MFC. L'énergie normalisée est calculée comme le ratio énergie dissipée : énergie fournie. L'énergie dissipée est calculée à partir de l'aire entre la courbe de chargement et déchargement, l'énergie fournie comme l'aire sous la courbe de chargement.

Pour le matériau MFC20, la figure 4.17a montre qu'une proportion constante de l'énergie fournie, environ 25 %, est dissipée quel que soit le taux de déformation. Cette énergie est dissipée par le frottement des chaines de l'élastomère à la surface des charges [128,143]. Ce qui est intéressant est que la fraction d'énergie dissipée ne dépend pas de l'orientation initiale des MFC. Les résultats précédents ont montré que la rotation des MFC lors de la déformation est très importante pour l'orientation INIT90, relativement faible pour l'orientation INIT45, et quasiment nulle pour l'orientation INIT0. La partie précédente a également montré que la rotation des charges est aussi importante lors des deuxièmes cycles de traction que lors des premiers cycles. Contrairement à l'hypothèse avancée pour

un matériau SBR/Silice avec ou sans agent de couplage [120], les résultats présentés sur la figure 4.17a indiquent que la rotation des charges n'induit pas de dissipation d'énergie supplémentaire.

L'énergie dissipée normalisée ne dépend ni du niveau de déformation, ni de l'orientation initiale des MFC, en revanche, elle dépend du taux de charge. L'augmentation de l'énergie dissipée normalisée avec la hausse du taux de charge est très probablement due à l'augmentation du nombre de sites dissipatifs induits par la hausse de la proportion de charges [143].

## 4.4 Conclusions

Les essais cycliques ont montré que l'effet Mullins est le phénomène prépondérant dans le matériau, par rapport aux effets visqueux. L'influence de l'orientation initiale des MFC prouve que l'effet Mullins est anisotrope. Il est le plus marqué pour l'orientation initiale INIT0 et le moins marqué pour l'orientation INIT90, l'orientation INIT45 est dans un cas intermédiaire. Cela pourrait simplement être expliqué avec l'hypothèse déjà formulée, que la rupture de liaisons charges/matrice, responsable de l'effet Mullins, est plus importante pour les charges orientées dans la direction de traction [9].

Une rotation similaire à celle observée lors des essais monotones présentés dans le chapitre précédent, est constatée lors de l'allongement des éprouvettes durant les essais cycliques. Une rotation inverse des MFC est observée lors du retour aux dimensions initiales des éprouvettes. L'orientation des MFC, pour chaque valeur de déformation mesurée, est constante au cours des cycles de déformation croissante. L'état d'orientation des MFC est donc réversible lors d'essais cycliques, cela indépendamment de l'orientation initiale des MFC.

L'analyse de l'aire des boucles d'hystérésis lors de cycles de 2ème charge indique que la rotation des charges au cours des cycles de déformation n'est pas un mécanisme prépondérant de dissipation d'énergie, puisqu'aucune différence significative n'est observée entre les trois orientations initiales de MFC.

# Conclusion générale

Le but principal de cette thèse était de développer un élastomère renforcé par des microfibrilles de cellulose (MFC) orientées afin de mieux comprendre l'influence sur le comportement mécanique de l'état d'orientation de charges de facteur de forme élevé, dans une matrice élastomère.

Un état de l'art a été réalisé afin de mettre en avant les principaux paramètres qui conduisent au renfort des propriétés mécaniques des élastomères et d'identifier quelle charge renforçante pouvait être utilisée pour la preuve de concept d'un élastomère anisotrope. Les MFC ont été choisis pour leur facteur de forme élevé (supérieur à 50), leur grande rigidité (de l'ordre de 100 GPa dans la direction axiale) et leur faible coût par rapport à d'autres charges de facteur de forme élevé. Un procédé de greffage d'un agent de couplage à la surface des MFC, précédemment développé au laboratoire, a été utilisé afin de permettre la formation de liaisons fortes charge/matrice. Un protocole de fabrication par extrusion a ensuite été développé afin d'orienter les MFC de manière unidirectionnelle dans le matériau. Des films de caoutchouc styrène butadiène chargés par des MFC orientées ont ainsi été fabriqués avec une fraction volumique de MFC allant de 10 vol.% à 25 vol.%. Des échantillons destinés à des essais mécaniques de traction ont pu être produits avec les MFC orientées à 0°, 45° ou à 90° par rapport à la direction de traction. L'orientation à l'échelle microscopique des MFC et leur rotation au cours de la déformation a été qualifiée, ainsi que le comportement mécanique et le champ de déformation macroscopique. Les phénomènes plus complexes comme l'effet Mullins, la viscoélasticité et la déformation résiduelle ont été qualifiés grâce aux mêmes méthodes lors d'essais cycliques.

Au delà de 20 vol.% de MFC, la limite du protocole de fabrication, en l'état, semble être indiquée par la chute de la déformation à rupture et de la contrainte à rupture, observée lors d'essais de traction monotones. Cela peut être causé soit par l'enchevêtrement trop important des charges, dû à leur morphologie, soit par la formation d'agrégats. Pour

les matériaux entre 10 vol.% et 20 vol.%, les résultats expérimentaux ont montré que le protocole d'extrusion est capable d'orienter les MFC principalement dans une direction, ce qui induit un comportement anisotrope au matériau. L'anisotropie est d'ordre de grandeur comparable à d'autres systèmes d'élastomère anisotrope, déjà reportés dans la littérature. Les mesures de diffraction de rayons X couplées aux essais mécaniques et aux résultats de corrélation d'images ont permis de corréler le comportement mécanique macroscopique et l'orientation microscopique des MFC au cours de la déformation. Cette analyse a notamment montré que l'orientation dans la direction d'extrusion n'est pas parfaite dans le matériau et qu'une variation existe vraisemblablement. Cette variation d'orientation des charges peut induire une rotation hétérogène de celles-ci au sein du matériau lors de la déformation, ce qui influence directement l'état de déformation et le comportement mécanique. Par exemple, une partie des charges peut tourner dans un sens au cours de la déformation et une autre partie dans un sens opposé, en fonction de leur orientation initiale. Cela entraine un champ de cisaillement macroscopique hétérogène dans le matériau, avec des zones cisaillées dans des sens opposés.

Lors d'essais cycliques, un effet Mullins relativement prononcé par rapport aux effets viscoélastiques a été identifié. L'effet Mullins est anisotrope, il est le plus marqué lorsque les MFC sont initialement dans la direction de traction, ce qui indique que la rupture des liaisons charge/matrice concernées est plus importante pour les MFC alignées dans la direction de traction. Malgré cette rupture de liaisons, la rotation des MFC au cours de la déformation est réversible lors des essais cycliques, et une rotation inverse à celle observée lors de l'allongement de l'échantillon est constatée lors de son retour aux dimensions initiales. Cette rotation n'induit pas de mécanismes supplémentaires de dissipation d'énergie.

Ainsi, l'orientation de microfibrilles dans une matrice élastomère a été démontrée pour induire un comportement anisotrope au matériau, et les analyses couplées de diffraction de rayons X, d'essais mécaniques et de corrélation d'images se sont révélées pertinentes afin de corréler le comportement du matériau à l'échelle microscopique et macroscopique. Néanmoins, plusieurs points peuvent être améliorés.

Une optimisation du protocole de fabrication pourrait peut être permettre d'ajouter 25 vol.% de MFC avec de bons effets de renfort. Il serait intéressant de comprendre si l'enchevêtrement des charges ou la formation d'agrégats est à l'origine de cette limite du renfort du matériau. En jouant sur le facteur de forme des particules, il est possible de limiter leur enchevêtrement et de potentiellement discriminer ou non cette hypothèse.

L'optimisation des paramètres d'extrusion, comme la vitesse de rotation des vis, pourrait permettre d'augmenter le cisaillement induit à la matière lors du procédé et donc d'améliorer l'orientation des charges dans le matériau. Cela permettrait d'augmenter encore les effets d'anisotropie mécanique. L'utilisation d'autres charges anisotropes, comme les CNC par exemple qui sont moins longues est peut être plus facile à orienter, est une autre piste afin d'augmenter les effets d'anisotropie mécanique. Enfin, l'utilisation de filières de différentes formes pourrait être envisagée, notamment une filière à sortie circulaire pour fabriquer un jonc avec les charges orientées dans sa direction axiale, qui

pourrait ensuite être utilisé dans une machine de fabrication additive pour réaliser des films de matériau avec des orientations multiples.

Les données des essais mécaniques couplées aux résultats d'orientation des charges au cours de la déformation, peuvent servir de base de données pour le développement d'un modèle mécanique hyperélastique anisotrope. La rotation des charges en fonction de la déformation et la dispersion d'orientation autour de leur orientation moyenne est très rarement prise en compte dans ce genre de modèles. Les données sur les essais cycliques pourraient également servir lors du développement de modélisations mécaniques, notamment afin de prendre en compte l'anisotropie de l'effet Mullins.

Le matériau synthétique développé dans ce travail peut servir de matériau modèle pour le développement de lois de comportement mécanique destinées à la description d'autres matériaux hyperélastiques anisotropes comme les tissus mous du corps humain par exemple. Les tissus mous du corps humain ont une architecture et un comportement similaire au matériau synthétique développé ici, avec des fibres de collagène souvent orientées, des grandes déformations réversibles et des phénomènes de viscoélasticité et d'effet Mullins. Cela permettrait de s'affranchir de certaines difficultés expérimentales inhérentes aux tissus mous du corps humain comme une grande dispersion des résultats et une quantité d'échantillons limitée.

# Bibliographie


[1] Y. De Zelicourt, "Caoutchoucs : méthodes d'obtention et propriétés," *Techniques de l'Ingénieur Plastiques et Composites*, 2015.

[2] C. GSell and A. Coupard, "Génie mécanique des caoutchoucs et les élastomères thermoplastiques, chapitre" formulation des élastomères-m," *N. Bouchereau". Apollor, INPL, LRCCP, FIRTECH*, 1997.

[3] J.-C. Majesté, "Renforcement des élastomères," *Techniques de l'Ingénieur Plastiques et Composites*, 2017.

[4] L. Chazeau, C. Gauthier, and J. M. Chenal, *Mechanical Properties of Rubber Nanocomposites : How, Why and Then ?*, ch. 12, pp. 291–330. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

[5] D. Edwards, "Polymer-filler interactions in rubber reinforcement," *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 10, pp. 4175–4185, 1990.

[6] J.-B. Donnet and E. Custodero, "Chapter 8 - reinforcement of elastomers by particulate fillers," in *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)* (J. E. Mark, B. Erman, and C. M. Roland, eds.), pp. 383–416, Boston : Academic Press, fourth edition ed., 2013.

[7] L. Mullins, "Softening of Rubber by Deformation," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 42, pp. 339–362, 03 1969.

[8] J. M. Clough, C. Creton, S. L. Craig, and R. P. Sijbesma, "Covalent bond scission in the mullins effect of a filled elastomer : Real-time visualization with mechanoluminescence," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 48, pp. 9063–9074, 2016.

[9] R. Diaz, J. Diani, and P. Gilormini, "Physical interpretation of the mullins softening in a carbon-black filled sbr," *Polymer*, vol. 55, no. 19, pp. 4942–4947, 2014.

[10] J. A. C. Harwood, L. Mullins, and A. R. Payne, "Stress softening in natural rubber vulcanizates. part ii. stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 9, no. 9, pp. 3011–3021, 1965.

[11] G. Chagnon, E. Verron, G. Marckmann, and L. Gornet, "Development of new constitutive equations for the mullins effect in rubber using the network alteration theory," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 43, no. 22, pp. 6817–6831, 2006.

[12] C. G. Robertson and N. J. Hardman, "Nature of carbon black reinforcement of rubber : Perspective on the original polymer nanocomposite," *Polymers*, vol. 13, no. 4, 2021.

[13] C. Janin, "Matières premières du caoutchouc," *Techniques de l'Ingénieur Caoutchoucs*, vol. base documentaire : TIB615., no. ref. article : am8010, 2016. fre.

[14] B. Omnès, S. Thuillier, P. Pilvin, Y. Grohens, and S. Gillet, "Effective properties of carbon black filled natural rubber : Experiments and modeling," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, no. 7, pp. 1141–1149, 2008.

[15] W. Fu, L. Wang, J. Huang, C. Liu, W. Peng, H. Xiao, and S. Li, "Mechanical properties and mullins effect in natural rubber reinforced by grafted carbon black," *Advances in Polymer Technology*, vol. 2019, 2019.

[16] N. Rattanasom, T. Saowapark, and C. Deeprasertkul, "Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler," *Polymer Testing*, vol. 26, no. 3, pp. 369–377, 2007.

[17] C. Houdret, "Elastomères. ingrédients," *Techniques de l'Ingénieur Plastiques et Composites*, 1990.

[18] B. Rodgers and W. Waddell, "9 - the science of rubber compounding," in *Science and Technology of Rubber (Third Edition)* (J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, eds.), pp. 401–454, Burlington : Academic Press, third edition ed., 2005.

[19] M. Fumagalli, *Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de renforts biosourcés*. PhD thesis, Grenoble, 2013.

[20] I. Mora-Barrantes, L. Ibarra, A. Rodríguez, L. González, and J. L. Valentín, "Elastomer composites based on improved fumed silica and carbon black. advantages of mixed reinforcing systems," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 17526–17533, 2011.

[21] F. Thurn and S. Wolff, "Neue organosilane fuer die reiferindustrie," *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe : KGK*, vol. 28, no. 12, pp. 733–739, 1975.

[22] R. Roland, "Rubber compound and tires based on such a compound," February 1991.

[23] M. Tian, L. Cheng, W. Liang, and L. Zhang, "The anisotropy of fibrillar silicate/rubber nanocomposites," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 290, no. 7, pp. 681–687, 2005.

[24] L. Bokobza, "Natural rubber nanocomposites : a review," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 1, p. 12, 2019.

[25] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.

[26] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Graphene/elastomer nanocomposites," *Carbon*, vol. 95, pp. 460–484, 2015.

[27] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials : Past, present and future," *Progress in Materials Science*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, 2011.

[28] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthioux, C. R. Park, J. M. Tascon, and J. Zhang, "All in the graphene family a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials," *Carbon*, vol. 65, pp. 1–6, 2013.

[29] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.

[30] J.-F. Dai, G.-J. Wang, L. Ma, and C.-K. Wu, "Surface properties of graphene : Relationship to graphene-polymer composites," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 40, pp. 60–71, Feb 2015.

[31] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183–191, Mar 2007.

[32] P. Wick, A. E. Louw-Gaume, M. Kucki, H. F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel, K. A. Dawson, A. Salvati, E. Vázquez, L. Ballerini, M. Tretiach, F. Benfenati, E. Flahaut, L. Gauthier, M. Prato, and A. Bianco, "Classification framework for graphene-based materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 30, pp. 7714–7718, 2014.

[33] J. R. Potts, O. Shankar, L. Du, and R. S. Ruoff, "Processingmorphologyproperty relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 45, no. 15, pp. 6045–6055, 2012.

[34] H. Kang, K. Zuo, Z. Wang, L. Zhang, L. Liu, and B. Guo, "Using a green method to develop graphene oxide/elastomers nanocomposites with combination of high barrier and mechanical performance," *Composites Science and Technology*, vol. 92, pp. 1–8, 2014.

[35] L. Zheng, S. Jerrams, Z. Xu, L. Zhang, L. Liu, and S. Wen, "Enhanced gas barrier properties of graphene oxide/rubber composites with strong interfaces constructed by graphene oxide and sulfur," *Chemical Engineering Journal*, vol. 383, p. 123100, 2019.

[36] R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, and K. S. Novoselov, "The mechanics of graphene nanocomposites : A review," *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 12, pp. 1459–1476, 2012.

[37] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, and R. S. Ruoff, "Mechanical properties of monolayer graphene oxide," *ACS Nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6557–6564, 2010. PMID : 20942443.

[38] C. Gómez-Navarro, M. Burghard, and K. Kern, "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets," *Nano Letters*, vol. 8, no. 7, pp. 2045–2049, 2008. PMID : 18540659.

[39] S. Araby, Q. Meng, L. Zhang, H. Kang, P. Majewski, Y. Tang, and J. Ma, "Electrically and thermally conductive elastomer/graphene nanocomposites by solution mixing," *Polymer*, vol. 55, no. 1, pp. 201–210, 2013. Special issue : Porous Polymers.

[40] W. S. J. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, 1958.

[41] N. Kumari and C. Mohan, "Basics of clay minerals and their characteristic properties," in *Clay and Clay Minerals*, IntechOpen, 2021.

[42] T. Al Ani and O. Sarapää, "Clay and clay mineralogy," *Geological Survey of Finland, Report M19/3232/2008/41, Espoo*, 01 2008.

[43] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, and Y.-W. Mai, "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of

particulatepolymer composites," *Composites Part B : Engineering*, vol. 39, no. 6, pp. 933–961, 2008.

[44] N. H. Mondol, J. Jahren, K. Bjørlykke, and I. Brevik, "Elastic properties of clay minerals," *The Leading Edge*, vol. 27, no. 6, pp. 758–770, 2008.

[45] R. Sengupta, S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy, and A. S. Deuri, "A short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties," *Polymer Engineering and Science*, vol. 47, pp. 1956–1974, NOV 2007.

[46] X. Bi, H. Zhang, and L. Dou, "Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery," *Pharmaceutics*, vol. 6, no. 2, pp. 298–332, 2014.

[47] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, and T. Park, "Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications," *Applied Clay Science*, vol. 36, no. 1, pp. 122–132, 2007. Clays and Health.

[48] S. Pradhan, F. Costa, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, A. Bhowmick, and G. Heinrich, "Elastomer/ldh nanocomposites : Synthesis and studies on nanoparticle dispersion, mechanical properties and interfacial adhesion," *European Polymer Journal*, vol. 44, no. 10, pp. 3122–3132, 2008.

[49] C. A. Rezende, F. C. Bragança, T. R. Doi, L.-T. Lee, F. Galembeck, and F. Boué, "Natural rubber-clay nanocomposites : Mechanical and structural properties," *Polymer*, vol. 51, no. 16, pp. 3644–3652, 2010.

[50] G. Gao, T. Çagin, and W. A. Goddard, "Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 9, pp. 184–191, sep 1998.

[51] M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, "Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 5552–5555, Jun 2000.

[52] B. Mensah, H. G. Kim, J.-H. Lee, S. Arepalli, and C. Nah, "Carbon nanotube-reinforced elastomeric nanocomposites : a review," *International Journal of Smart and Nano Materials*, vol. 6, no. 4, pp. 211–238, 2015.

[53] A. Fakhrul-Razi, M. Atieh, N. Girun, T. Chuah, M. El-Sadig, and D. Biak, "Effect of multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of natural rubber," *Composite Structures*, vol. 75, no. 1, pp. 496–500, 2006.

[54] L. Bokobza, "Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber : Electrical and mechanical properties," *express polymer letters*, vol. 6, pp. 213–223, Mar 2012.

[55] M. Endo, T. Noguchi, M. Ito, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Wanibuchi, H. Jinnai, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, "Extreme-performance rubber nanocomposites for probing and excavating deep oil resources using multi-walled carbon nanotubes," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 21, pp. 3403–3409, 2008.

[56] F. Deng, M. Ito, T. Noguchi, L. Wang, H. Ueki, K.-i. Niihara, Y. A. Kim, M. Endo, and Q.-S. Zheng, "Elucidation of the reinforcing mechanism in carbon nanotube/-rubber nanocomposites," *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 3858–3866, 2011. PMID : 21476510.

[57] M. S. Galimberti, G. Peli, V. Barbera, D. Locatelli, V. R. Cipolletti, and G. Luca, "Sepiolite for rubber nanocomposites with high mechanical reinforcement and low dissipation of energy," *Rubber World*, 2019.

[58] M. Suárez and E. García-Romero, "Variability of the surface properties of sepiolite," *Applied Clay Science*, vol. 67-68, pp. 72–82, 2012. Clay and Water Treatment.

[59] N. A. M. Zaini, H. Ismail, and A. Rusli, "Short review on sepiolite-filled polymer nanocomposites," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 56, no. 15, pp. 1665–1679, 2017.

[60] N. Hayeemasae and H. Ismail, "Reinforcement of epoxidized natural rubber through the addition of sepiolite," *Polymer Composites*, vol. 40, no. 3, pp. 924–931, 2019.

[61] B. Di Credico, E. Cobani, E. Callone, L. Conzatti, D. Cristofori, M. DArienzo, S. Dirè, L. Giannini, T. Hanel, R. Scotti, P. Stagnaro, L. Tadiello, and F. Morazzoni, "Size-controlled self-assembly of anisotropic sepiolite fibers in rubber nanocomposites," *Applied Clay Science*, vol. 152, pp. 51–64, 2018.

[62] Y. Nie, Z. Gu, Y. Wei, T. Hao, and Z. Zhou, "Features of strain-induced crystallization of natural rubber revealed by experiments and simulations," *Polymer journal*, vol. 49, pp. 309–317, Mar 2017.

[63] L. Bokobza and J.-P. Chauvin, "Reinforcement of natural rubber : use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite," *Polymer*, vol. 46, no. 12, pp. 4144–4151, 2005.

[64] D. J. Lowe, A. V. Chapman, S. Cook, and J. J. Busfield, "Natural rubber nanocomposites by in situ modification of clay," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 296, no. 8, pp. 693–702, 2011.

[65] A. Masa, A. Krem-ae, H. Ismail, and N. Hayeemasae, "Possible use of sepiolite as alternative filler for natural rubber," *Materials Research*, vol. 23, 2020.

[66] A. D. French, "Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important," *Cellulose*, vol. 24, pp. 4605–4609, 2017.

[67] G. Chinga-Carrasco, "Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils : The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view," *Nanoscale research letters*, vol. 6, Jun 13 2011.

[68] M. Fumagalli, J. Berriot, B. de Gaudemaris, A. Veyland, J.-L. Putaux, S. Molina-Boisseau, and L. Heux, "Rubber materials from elastomers and nanocellulose powders : filler dispersion and mechanical reinforcement," *Soft Matter*, vol. 14, pp. 2638–2648, 2018.

[69] M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala, and T. Lindström, "Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 6, pp. 1934–1941, 2007. PMID : 17474776.

[70] "U.S. Department of Energy Genomic Science program."

[71] S. Iwamoto, W. Kai, A. Isogai, and T. Iwata, "Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy," *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 9, pp. 2571–2576, 2009. PMID : 19645441.

[72] I. Diddens, B. Murphy, M. Krisch, and M. Müller, "Anisotropic elastic properties of cellulose measured using inelastic x-ray scattering," *Macromolecules*, vol. 41, no. 24, pp. 9755–9759, 2008.

[73] Y. Nishiyama, "Structure and Properties of the Cellulose Microfibril," *Journal of wood science*, vol. 55, pp. 241–249, AUG 2009.

[74] M. Fumagalli, D. Ouhab, S. M. Boisseau, and L. Heux, "Versatile gas-phase reactions for surface to bulk esterification of cellulose microfibrils aerogels," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 9, pp. 3246–3255, 2013. PMID : 23889256.

[75] K. Roy, A. Pongwisuthiruchte, S. Chandra Debnath, and P. Potiyaraj, "Application of cellulose as green filler for the development of sustainable rubber technology," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, p. 100140, 2021.

[76] V. Favier, H. Chanzy, and J. Y. Cavaille, "Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers," *Macromolecules*, vol. 28, no. 18, pp. 6365–6367, 1995.

[77] A. Pei, J.-M. Malho, J. Ruokolainen, Q. Zhou, and L. A. Berglund, "Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume fraction of cellulose nanocrystals," *Macromolecules*, vol. 44, no. 11, pp. 4422–4427, 2011.

[78] X. Yao, X. Qi, Y. He, D. Tan, F. Chen, and Q. Fu, "Simultaneous reinforcing and toughening of polyurethane via grafting on the surface of microfibrillated cellulose," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 2497–2507, 2014. PMID : 24476503.

[79] B. Yin, G. Li, D. Wang, L. Wang, J. Wang, H. Jia, L. Ding, and D. Sun, "Enhanced mechanical properties of styrene-butadiene rubber with low content of bacterial cellulose nanowhiskers," *Advances in Polymer Technology*, vol. 37, no. 5, pp. 1323–1334, 2018.

[80] W. Gindl, G. Emsenhuber, G. Maier, and J. Keckes, "Cellulose in never-dried gel oriented by an ac electric field," *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 5, pp. 1315–1318, 2009. PMID : 19348418.

[81] L. Cao, Z. Cheng, M. Yan, and Y. Chen, "Anisotropic rubber nanocomposites via magnetic-induced alignment of fe3o4/cellulose nanocrystals hybrids obtained by templated assembly," *Chemical Engineering Journal*, vol. 363, pp. 203–212, 2019.

[82] J. A. Diaz, X. Wu, A. Martini, J. P. Youngblood, and R. J. Moon, "Thermal expansion of self-organized and shear-oriented cellulose nanocrystal films," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 8, pp. 2900–2908, 2013. PMID : 23841850.

[83] O. Kose, C. E. Boott, W. Y. Hamad, and M. J. MacLachlan, "Stimuli-responsive anisotropic materials based on unidirectional organization of cellulose nanocrystals in an elastomer," *Macromolecules*, vol. 52, no. 14, pp. 5317–5324, 2019.

[84] L. Bokobza and N.-E. El Bounia, "Reinforcement effects of multiwall carbon nanotubes in elastomeric matrices : Comparison with other types of fillers," *Composite Interfaces*, vol. 15, no. 1, pp. 9–17, 2008.

[85] H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, "Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 11, pp. 3441–3450, 2010.

[86] A. Pazat, C. Barrès, F. Bruno, C. Janin, and E. Beyou, "Preparation and properties of elastomer composites containing graphene-based fillers : A review," *Polymer Reviews*, vol. 58, no. 3, pp. 403–443, 2018.

[87] J. Grothe, S. Kaskel, and A. Leuteritz, "8.08 - nanocomposites and hybrid materials," in *Polymer Science : A Comprehensive Reference* (K. Matyjaszewski and M. Möller, eds.), pp. 177–209, Amsterdam : Elsevier, 2012.

[88] M. Maiti, M. Bhattacharya, and A. K. Bhowmick, "Elastomer Nanocomposites," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 81, pp. 384–469, 07 2008.

[89] A. D. de Oliveira and C. A. G. Beatrice, "Polymer nanocomposites with different types of nanofiller," in *Nanocomposites* (S. Sivasankaran, ed.), ch. 6, Rijeka : IntechOpen, 2018.

[90] Y.-P. Wu, Y.-Q. Wang, H.-F. Zhang, Y.-Z. Wang, D.-S. Yu, L.-Q. Zhang, and J. Yang, "Rubberpristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension," *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 7, pp. 1195–1202, 2005.

[91] L. Chazeau, *HDR Heterogeneities in polymer matrix materials : consequences on the mechanical properties*. Habilitation à diriger des recherches, June 2006.

[92] B. Mensah, K. C. Gupta, H. Kim, W. Wang, K.-U. Jeong, and C. Nah, "Graphene-reinforced elastomeric nanocomposites : A review," *Polymer Testing*, vol. 68, pp. 160–184, 2018.

[93] A. Sinclair, X. Zhou, S. Tangpong, D. S. Bajwa, M. Quadir, and L. Jiang, "High-performance styrene-butadiene rubber nanocomposites reinforced by surface-modified cellulose nanofibers," *ACS Omega*, vol. 4, no. 8, pp. 13189–13199, 2019.

[94] D. Perrin, R. Leger, B. Otazaghine, and P. Ienny, "Hyperelastic behavior of modified sepiolite/SEBS thermoplastic elastomers," *Journal of materials science*, vol. 52, pp. 7591–7604, Jun 2017.

[95] S. Berlioz, S. Molina-Boisseau, Y. Nishiyama, and L. Heux, "Gas-phase surface esterification of cellulose microfibrils and whiskers," *Biomacromolecules*, vol. 10, no. 8, pp. 2144–2151, 2009. PMID : 19572699.

[96] M. Fumagalli, F. Sanchez, S. Molina-Boisseau, and L. Heux, "Surface-restricted modification of nanocellulose aerogels in gas-phase esterification by di-functional fatty acid reagents," *Cellulose*, vol. 22, pp. 1451–1457, Jun 2015.

[97] E. Dinand, H. Chanzy, and R. Vignon, "Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp," *Food Hydrocolloids*, vol. 13, no. 3, pp. 275–283, 1999.

[98] De Gaudemaris, Benoit and Veyland, Anne and Berriot, Julienand Heux, Laurentand Boisseau, Sonia, "Rubber composition comprising grafted cellulose."

[99] D. Le Pevelen, "X-ray crystallography of small molecules : Theory and workflow," in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)* (J. C. Lindon, G. E. Tranter, and D. W. Koppenaal, eds.), pp. 624–639, Oxford : Academic Press, third edition ed., 2017.

[100] C. Baerlocher, L. B. McCusker, S. Prokic, and T. Wessels, "Exploiting texture to estimate the relative intensities of overlapping reflections," *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 219, no. 12, pp. 803–812, 2004.

[101] T. Gasser, R. Ogden, and G. Holzapfel, "Hyperelastic modelling of arterial layers with distributed collagen fibre orientations," *Journal of the royal society interface*, vol. 3, pp. 15–35, Feb 22 2006.

[102] R. Hori and M. Wada, "The thermal expansion of wood cellulose crystals," *Cellulose*, vol. 12, pp. 479–484, Oct 2005.

[103] H. Schreier, J.-J. Orteu, M. A. Sutton, *et al.*, *Image correlation for shape, motion and deformation measurements : Basic concepts, theory and applications*, vol. 1. Springer, 2009.

[104] "Logiciel VIC-2D | Caractéristiques." disponible en ligne sur : https://www.kilonewton.fr/correlation_images/vic_2d.html, dernier accès le 11/04/2023.

[105] B. Ozbas, S. Toki, B. S. Hsiao, B. Chu, R. A. Register, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, and D. H. Adamson, "Strain-induced crystallization and mechanical properties of functionalized graphene sheet-filled natural rubber," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 50, no. 10, pp. 718–723, 2012.

[106] M. F. Beatty, "Topics in Finite Elasticity : Hyperelasticity of Rubber, Elastomers, and Biological TissuesWith Examples," *Applied Mechanics Reviews*, vol. 40, pp. 1699–1734, 12 1987.

[107] L. Mullins and N. R. Tobin, "Stress softening in rubber vulcanizates. part i. use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 9, no. 9, pp. 2993–3009, 1965.

[108] L. Tadiello, S. Guerra, and L. Giannini, "Sepiolite-based anisotropic nanoparticles : A new player in the rubber reinforcement technology for tire application," *Applied Sciences*, vol. 12, no. 5, 2022.

[109] C. Roland, "Reinforcement of elastomers," *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, vol. 10, 2016.

[110] G. Heinrich, M. Klüppel, and T. A. Vilgis, "Reinforcement of elastomers," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, no. 3, pp. 195–203, 2002.

[111] A. R. Payne and R. E. Whittaker, "Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 44, pp. 440–478, 05 1971.

[112] A. Medalia and G. Kraus, "8 - reinforcement of elastomers by particulate fillers," in *Science and Technology of Rubber (Second Edition)* (J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, eds.), pp. 387–418, San Diego : Academic Press, second edition ed., 1994.

[113] M. Rebouah, G. Chagnon, and P. Heuillet, "Anisotropic viscoelastic models in large deformation for architectured membranes," *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol. 21, no. 2, pp. 163–176, 2017.

[114] J. Dong, C. Wang, X. Fan, L. Wei, G. Shen, R. Sun, and R. Li, "Mechanical and dielectric properties of a flexible anisotropic rubber-based composite," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 13, 2022.

[115] B. Ozbas, C. D. O'Neill, R. A. Register, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, and D. H. Adamson, "Multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 50, no. 13, pp. 910–916, 2012.

[116] J. Stasiak, J. Brubert, M. Serrani, A. Talhat, F. De Gaetano, M. L. Costantino, and G. D. Moggridge, "Structural changes of block copolymers with bi-modal orientation under fast cyclical stretching as observed by synchrotron saxs," *Soft Matter*, vol. 11, pp. 3271–3278, 2015.

[117] L. C. Case, "Elastomer behavior. ı. rupture elongation," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 37, no. 1, pp. 243–250, 1960.

[118] F. Bueche, "Strength of filled rubbers : Temperature, rate, and oxygen effects," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 7, no. 3, pp. 1165–1174, 1963.

[119] G. Holden, E. T. Bishop, and N. R. Legge, "Thermoplastic elastomers," *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, vol. 26, no. 1, pp. 37–57, 1969.

[120] M. Ganter, W. Gronski, P. Reichert, and R. Mulhaupt, "Rubber Nanocomposites : Morphology and Mechanical Properties of BR and SBR Vulcanizates Reinforced by Organophilic Layered Silicates," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 74, pp. 221–235, 05 2001.

[121] L. H. Thomas, V. T. Forsyth, A. Martel, I. Grillo, C. M. Altaner, and M. C. Jarvis, "Structure and spacing of cellulose microfibrils in woody cell walls of dicots," *Cellulose*, vol. 21, pp. 3887–3895, Dec 2014.

[122] A. J. Schriefl, G. Zeindlinger, D. M. Pierce, P. Regitnig, and G. A. Holzapfel, "Determination of the layer-specific distributed collagen fibre orientations in human thoracic and abdominal aortas and common iliac arteries," *Journal of The Royal Society Interface*, vol. 9, no. 71, pp. 1275–1286, 2012.

[123] J. S. Bergström and M. C. Boyce, "Deformation of elastomeric networks : Relation between molecular level deformation and classical statistical mechanics models of rubber elasticity," *Macromolecules*, vol. 34, no. 3, pp. 614–626, 2001.

[124] E. Guth, "Theory of Filler Reinforcement," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 18, pp. 596–604, 09 1945.

[125] G. R. Cotten, "Influence of carbon black on processability of rubber stocks. v. extrusion," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 25, no. 2, pp. 127–137, 1980.

[126] N. Suzuki, M. Ito, and F. Yatsuyanagi, "Effects of rubber/filler interactions on deformation behavior of silica filled sbr systems," *Polymer*, vol. 46, no. 1, pp. 193–201, 2005.

[127] G. Machado, G. Chagnon, and D. Favier, "Analysis of the isotropic models of the mullins effect based on filled silicone rubber experimental results," *Mechanics of Materials*, vol. 42, no. 9, pp. 841–851, 2010.

[128] J. Diani, B. Fayolle, and P. Gilormini, "A review on the mullins effect," *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 3, pp. 601–612, 2009.

[129] M. Qian, B. Zou, Z. Chen, W. Huang, X. Wang, B. Tang, Q. Liu, and Y. Zhu, "The influence of filler size and crosslinking degree of polymers on mullins effect in filled nr/br composites," *Polymers*, vol. 13, no. 14, 2021.

[130] X. Liang and K. Nakajima, "Study of the mullins effect in carbon black-filled styrenebutadiene rubber by atomic force microscopy nanomechanics," *Macromolecules*, vol. 55, no. 14, pp. 6023–6030, 2022.

[131] D. Locatelli, N. Pavlovic, V. Barbera, L. Giannini, M. Galimberti, *et al.*, "Sepiolite as reinforcing filler for rubber composites : From the chemical compatibilization to the commercial exploitation," *Kgk. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, vol. 73, no. 11-12, pp. 26–35, 2020.

[132] U. Kulshrestha, T. Gupta, P. Kumawat, H. Jaiswal, S. B. Ghosh, and N. N. Sharma, "Cellulose nanofibre enabled natural rubber composites : Microstructure, curing behaviour and dynamic mechanical properties," *Polymer Testing*, vol. 90, p. 106676, 2020.

[133] T. Rey, G. Chagnon, J.-B. Le Cam, and D. Favier, "Influence of the temperature on the mechanical behaviour of filled and unfilled silicone rubbers," *Polymer Testing*, vol. 32, no. 3, pp. 492–501, 2013.

[134] H. Bouasse and Z. Carrière, "Sur les courbes de traction du caoutchouc vulcanisé," in *Annales de la Faculté des sciences de Toulouse : Mathématiques*, vol. 5, pp. 257–283, 1903.

[135] L. Mullins, "Effect of Stretching on the Properties of Rubber," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 21, pp. 281–300, 06 1948.

[136] G. Marckmann, E. Verron, L. Gornet, G. Chagnon, P. Charrier, and P. Fort, "A theory of network alteration for the mullins effect," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 50, no. 9, pp. 2011–2028, 2002.

[137] G. Machado, G. Chagnon, and D. Favier, "Theory and identification of a constitutive model of induced anisotropy by the mullins effect," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 63, pp. 29–39, 2014.

[138] J. Diani, M. Brieu, and P. Gilormini, "Observation and modeling of the anisotropic visco-hyperelastic behavior of a rubberlike material," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 43, no. 10, pp. 3044–3056, 2006.

[139] M. Rebouah and G. Chagnon, "Permanent set and stress-softening constitutive equation applied to rubber-like materials and soft tissues," *Acta mechanica*, vol. 225, pp. 1685–1698, Jun 2014.

[140] T.-T. Mai, Y. Morishita, and K. Urayama, "Induced anisotropy by mullins effect in filled elastomers subjected to stretching with various geometries," *Polymer*, vol. 126, pp. 29–39, 2017.

[141] E. M. Dannenberg and J. J. Brennan, "Strain Energy as a Criterion for Stress Softening in Carbon-Black-Filled Vulcanizates," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 39, pp. 597–608, 07 1966.

[142] G. Heinrich and M. Klüppel, *Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers*, pp. 1–44. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2002.

[143] T.-T. Mai, Y. Morishita, and K. Urayama, "Novel features of the mullins effect in filled elastomers revealed by stretching measurements in various geometries," *Soft Matter*, vol. 13, pp. 1966–1977, 2017.

[144] Y. Merckel, J. Diani, M. Brieu, P. Gilormini, and J. Caillard, "Characterization of the Mullins effect of carbon-black filled rubbers," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 84, no. 3, pp. 402–414, 2011.

[145] B. Parambath Kanoth, M. Claudino, M. Johansson, L. A. Berglund, and Q. Zhou, "Biocomposites from natural rubber : Synergistic effects of functionalized cellulose nanocrystals as both reinforcing and cross-linking agents via free-radical thiolene chemistry," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 30, pp. 16303–16310, 2015. PMID : 26151647.