N° d'ordre : 40156

Université des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR CNRS 8107)

THÈSE de DOCTORAT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ de LILLE 1

Spécialité : **Mécanique**

présentée par

Ludovic CAUVIN

Étude expérimentale et modélisation micromécanique du comportement de nanocomposites à renforts plaquettaires

---

Soutenue le lundi 07 décembre 2009 devant le Jury composé de :

Hélène Dumontet	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6	*Présidente*
Christophe Fond	Professeur, Université de Strasbourg	*Rapporteur*
Jia Li	Professeur, Université de Paris-Nord 13	*Rapporteur*
Nourredine Aït Hocine	Professeur, École Nationale d'Ingénieurs du Val de Loire, Blois	*Examinateur*
Mathias Brieu	Professeur, École Centrale de Lille	*Examinateur*
Djimédo Kondo	Professeur, Université de Lille 1	*Directeur*
Moussa Naït Abdelaziz	Professeur, Université de Lille 1	*Co-Directeur*

N° d'ordre : 40156

Université des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR CNRS 8107)

THÈSE de DOCTORAT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ de LILLE 1

Spécialité : **Mécanique**

présentée par

Ludovic CAUVIN

Étude expérimentale et modélisation micromécanique du comportement de nanocomposites à renforts plaquettaires

---

Soutenue le lundi 07 décembre 2009 devant le Jury composé de :

Hélène Dumontet	Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6	*Présidente*
Christophe Fond	Professeur, Université de Strasbourg	*Rapporteur*
Jia Li	Professeur, Université de Paris-Nord 13	*Rapporteur*
Nourredine Aït Hocine	Professeur, École Nationale d'Ingénieurs du Val de Loire, Blois	*Examinateur*
Mathias Brieu	Professeur, École Centrale de Lille	*Examinateur*
Djimédo Kondo	Professeur, Université de Lille 1	*Directeur*
Moussa Naït Abdelaziz	Professeur, Université de Lille 1	*Co-Directeur*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Mécanique de Lille (LML) sous la direction de Djimédo Kondo et de Moussa Naït Abdelaziz. Je tiens, en premier lieu, à les remercier tous les deux pour leurs conseils et la confiance qu'ils m'ont témoignée tout au long de ma thèse.

J'adresse de vifs remerciements à madame Hélène Dumontet qui a accepté de présider le jury de thèse ainsi qu'à messieurs Christophe Fond et Jia Li qui m'ont fait l'honneur d'accepter la lourde tache d'être rapporteur de ce mémoire. J'exprime également ma gratitude à messieurs Nourredine Aït Hocine et Mathias Brieu, examinateurs de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Guy Caignaert, Issam Shahrour et Michel Stanislas, directeurs successifs du Laboratoire de Mécanique de Lille durant mon doctorat, ils m'ont accueilli et offert des conditions de travail particulièrement appréciables. Je remercie également les membres des équipes enseignantes (USTL, Ecole Centrale de Lille et Polytech'Lille) avec qui j'ai travaillé d'abord en tant que vacataire puis en tant qu'ATER.

Je pense ensuite à tous les collègues du laboratoire, et notamment ceux que j'ai côtoyé au quotidien (dans le désordre) : Vincent, Fabien, Vanessa, Sophie, Juliana, Callum, Paul, Thomas, Jewan, Mohamed, Bianca, Badra, Laurence, Nicolas, Slava, Jean-Marc, Fahmi, Basset, Toufik, Tanguy, Marie-Christine, Nathalie, Anne-Marie, Cosmin, Vincent, Qizhi, Nidal....

Enfin, ces dernières lignes sont destinées à ma famille, notamment mes parents et mes frères qui m'ont épaulé tout au long de ma scolarité.

Table des matières

Introduction générale **5**

Chapitre I
Éléments de bibliographie sur les matériaux nanocomposites : structures et propriétés mécaniques

I.1 Introduction. *8*

I.2 Différents types de nanocomposites *9*

I.2.1 Renforts particulaires 10
I.2.2 Renforts fibrillaires 13
I.2.3 Renforts plaquettaires 14

I.3 Structure des nanocomposites à matrice polymère renforcée par des plaquettes d'argile *15*

I.3.1 Renforts plaquettaires 15
I.3.2 Généralités sur les polymères utilisés comme matrice de nanocomposites . 18
I.3.3 Différentes structures de nanocomposites 22
I.3.4 Caractérisation de la structure des nanocomposites 23

I.4 Propriétés mécaniques macroscopiques des nanocomposites. *24*

I.4.1 Cas des nanocomposites à renforts sphériques ou fibrillaires 24
I.4.2 Cas des nanocomposites à renforts plaquettaires 27

I.5 Conclusion et problématique *31*

Chapitre II
Étude expérimentale d'un polypropylène renforcé par des nano plaquettes d'argile (MMT)

II.1 Matériau étudié. *34*

II.2 Élaboration des éprouvettes 35

II.3 Machine d'essais INSTRON 4302. 39

II.4 Extensométrie optique 40

II.5 Résultats de la caractérisation expérimentale 42

II.6 Conclusions 48

Chapitre III
Modélisation du comportement mécanique du nanocomposite à renforts plaquettaires

III.1 Principes de l'homogénéisation linéaire des milieux à microstructure aléatoire 50

III.2 Schémas d'homogénéisation linéaire et comparaison à des données expérimentales 52

III.2.1 Prédictions du modèle de Mori-Tanaka dans le cas des nanocomposites à renforts particulaires 53

III.2.2 Cas du nanocomposite à renforts plaquettaires étudié au chapitre II . . . 57

III.2.3 Borne de Ponte Castañeda et Willis (PCW) [Pon95] 58

III.2.4 Borne PCW : approximation d'inclusions rigides sphéroïdales 59

III.2.5 Comparaison entre les prédictions de la borne PCW et les données expérimentales 60

III.2.6 Mise en œuvre de la borne PCW dans le cas d'inclusions ellipsoïdales . . 64

III.2.7 Comparaison entre données expérimentales et modélisations considérant les plaquettes comme des disques rigides. 65

III.3 Modélisation micromécanique du comportement non linéaire du nanocomposite 66

III.3.1 Méthodologie de la modélisation 67

III.3.2 Comportement local des phases 68

III.3.3 Mise en œuvre numérique 69

III.4 Confrontations de la modélisation non linéaire aux données expérimentales . 71

III.5 Conclusions 76

Chapitre IV
Propriétés élastiques macroscopiques et effet de taille des nano renforts : approche micromécanique

IV.1 Origines des effets de taille : interphase et élasticité surfacique 79

IV.2 Renforts sphériques. 82

IV.2.1 Prise en compte d'une interphase 82

IV.2.2 Modèle micromécanique avec prise en compte de discontinuités de contraintes aux interfaces. 83

IV.2.3 Mise en évidence de l'effet de taille 88

IV.2.4 Confrontation du modèle de Mori-Tanaka avec interface à des données expérimentales 91

IV.3 Renforts sphéroïdaux : prise en compte d'interface 96

IV.4 Comparaison entre le modèle de Voigt avec élasticité surfacique et nos résultats expérimentaux 99

IV.5 Conclusions 101

Conclusions générales et perspectives **103**

Annexe A
Compléments du chapitre I

A.1 Propriétés barrières 105

A.2 Propriétés de retard au feu 106

Annexe B
Compléments du chapitre III

B.1 Présentation du modèle de Mori-Tanaka 109

B.2 Procédure d'isotropisation pour la méthode incrémentale 110

B.3 Algorithme d'intégration locale de la loi de la matrice élastoplastique . . . 110

B.3.1 Prédiction élastique 111

B.3.2 Phase de correction plastique 111

B.4 Confrontations de la modélisation non linéaire aux données expérimentales d'un polyamide 6 renforcé par des nano plaquettes de MMT 113

Annexe C
Compléments du chapitre IV

C.1 Domaine linéaire 115

C.2 Comportement non-linéaire 117

Bibliographie **119**

Introduction générale

Les résultats obtenus par Toyota Research ([Koj93], [Usu93]), au début des années 90, sur la dispersion à l'échelle nanoscopique de silicates en feuillets (Montmorillonite, MMT) dans du polyamide 6, ont motivé un élan mondial considérable pour la recherche sur les nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts de plaquettes d'argile ([Glo01], [For03]). Le principal avantage de cette classe de matériaux est d'offrir, pour de très faibles fractions massiques de renforts (inférieurs à 5%), de remarquables propriétés aussi bien mécaniques que thermiques, de barrière aux gaz, etc. avec un gain en poids significatif. Les nanocomposites peuvent ainsi être très utiles dans de nombreux domaines et notamment dans les transports pour réduire les dépenses énergétiques.

La majorité des publications disponibles, aussi bien du point de vue de la caractérisation expérimentale ([Cha02], [Mél05]) que du point de vue de la modélisation ([Mar05], [Dua05b]) concerne toutefois les nanocomposites à renforts sphériques. En effet, il est plus facile, de part la forme des renforts, de maîtriser l'élaboration de ces nanocomposites comme de mettre en œuvre des modélisations. Le nombre d'études portant sur la caractérisation expérimentale du comportement mécanique des nanocomposites à renforts plaquettaires reste, à l'heure actuelle, relativement restreint ([Aït08], [Glo07], [Ara07], [Ji08]). De plus, du point de vue des modélisations, les approches généralement mises en œuvre pour prédire le comportement mécanique des nanocomposites sont les bornes micromécaniques de Voigt et de Reuss, le modèle Mori-Tanaka ou encore des simulations par dynamique moléculaire. Mais l'ensemble de ces modélisations n'ont pas encore vraiment montré leur pertinence pour les nanocomposites ([For03], [Mar05], [Cha02], [Cau07]).

C'est dans l'objectif de remédier à ces carences évidentes de données expérimentales et d'explorer de nouvelles voies de modélisation qu'ont été engagées les recherches synthétisées dans ce mémoire. Dans cette thèse, on s'intéresse à la caractérisation expérimentale et à la modélisation micromécanique des propriétés et du comportement mécanique macroscopique d'une classe de nanocomposites à renforts plaquettaires. L'enjeu principal est de comprendre et de rendre compte du pouvoir renforçant des plaquettes nanoscopiques, ce qui permettra également de mieux cerner les mécanismes de déformations susceptibles d'expliquer leur comportement mécanique. Ainsi, le travail réalisé a consisté, à d'abord caractériser la classe de nanocomposites à renforts plaquettaires grâce à la réalisation de tests dédiés, puis à proposer des modélisations

micro-macro. On a systématiquement visé à valider par comparaison avec nos données d'expériences ou avec d'autres données issues de la littérature.
Le mémoire est organisé autour de quatre chapitres qui permettent d'illustrer les volets du travail en ayant en tête les objectifs préalablement cités. Au premier chapitre, nous présentons les différentes classes de nanocomposites avec leurs principales caractéristiques en particulier pour les nanocomposites à renforts plaquettaires. Ensuite, nous exposons, dans le chapitre II, les résultats des caractérisations expérimentales effectuées sur le nanocomposite à renforts plaquettaires (polypropylène renforcé par des nano plaquettes d'argile de Montmorillonite), aussi bien en régime élastique que plastique. Afin de fournir une évaluation des techniques d'homogénéisation mises en œuvre, nous réalisons, au chapitre III, une confrontation des prédictions du modèle aux résultats expérimentaux du chapitre II. Enfin, au chapitre IV, on évoque les modélisations avec prise en compte d'un effet de taille des nano renforts au travers d'une interphase. Puis nous discutons de la modélisation de cet effet de taille par l'introduction d'une élasticité surfacique à l'interface matrice/inclusion. Les prédictions de ces modélisations, avec prise en compte d'une interface, sont confrontées à des données expérimentales bibliographiques, dans le cas des renforts sphériques, et aux résultats expérimentaux du chapitre II, pour les renforts plaquettaires.
Il convient de préciser que la partie expérimentale de ces travaux a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec l'Indian Institute of Technology de New Delhi (Inde) qui a élaboré et nous a fourni les matériaux nécessaires à cette étude.

Chapitre I

Éléments de bibliographie sur les matériaux nanocomposites : structures et propriétés mécaniques

Sommaire

I.1 Introduction 8

I.2 Différents types de nanocomposites 9

I.2.1 Renforts particulaires 10

I.2.2 Renforts fibrillaires 13

I.2.3 Renforts plaquettaires 14

I.3 Structure des nanocomposites à matrice polymère renforcée par des plaquettes d'argile 15

I.3.1 Renforts plaquettaires 15

I.3.2 Généralités sur les polymères utilisés comme matrice de nanocomposites 18

I.3.3 Différentes structures de nanocomposites 22

I.3.4 Caractérisation de la structure des nanocomposites 23

I.4 Propriétés mécaniques macroscopiques des nanocomposites 24

I.4.1 Cas des nanocomposites à renforts sphériques ou fibrillaires 24

I.4.2 Cas des nanocomposites à renforts plaquettaires 27

I.5 Conclusion et problématique 31

I.1 Introduction

Avant de définir les nanocomposites, rappelons ce qu'est un matériau composite. Un composite est un matériau issu de l'assemblage (ou "mélange") d'au moins deux matériaux distincts non miscibles. Cet assemblage se fait généralement à l'échelle des constituants, échelle dite microscopique. Les propriétés des matériaux composites sont déterminées à partir des caractéristiques de leurs constituants : fraction volumique, orientation, distribution spatiale, géométrie, propriétés physiques, qualité de l'adhésion interfaciale des différents constituants, etc.
Un nanocomposite est un matériau composite dont la particularité est d'avoir au moins un des constituants ayant une ou plusieurs dimensions nanoscopiques (inférieures à 100nm). L'échelle nanoscopique se situe entre l'échelle microscopique usuelle et celle des molécules. Comparativement aux composites classiques, les nanocomposites, compte tenu de la dimension nanoscopique d'au moins un des constituants, présentent une surface interfaciale très importante ($10^8 m^2/m^3$)(voir la thèse de Marceau [Mar03]). Contrairement aux composites "classiques", les phénomènes prenant siège aux interfaces matrice "particules" ne sont plus négligeables. C'est ainsi d'ailleurs que les nanocomposites peuvent offrir une amélioration de certaines propriétés du matériau dès les fractions volumiques faibles contrairement aux composites classiques. De plus, à performances égales, les nanocomposites offrent un gain de poids significatif sans perte de transparence lorsque cette propriété est recherchée. Dans le cas des nanocomposites à matrice polymère, les propriétés améliorées par rapport aux composites classiques sont généralement les propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques, de retard au feu, de barrière aux gaz...
Nous proposons dans ce chapitre de présenter d'abord les différents types de nanocomposites actuellement disponibles. Les nanocomposites à renforts plaquettaires, objet d'étude de cette thèse, seront ensuite plus particulièrement détaillés, et notamment leur réponse mécanique. Enfin le chapitre s'achèvera sur une précision des objectifs de la thèse.

I.2 Différents types de nanocomposites

Les nanocomposites pouvant être classés en fonction du type de renforts, on en distingue essentiellement trois (figure I.1) :

- particulaires (sphériques) ;
- fibrillaires ;
- plaquettaires.

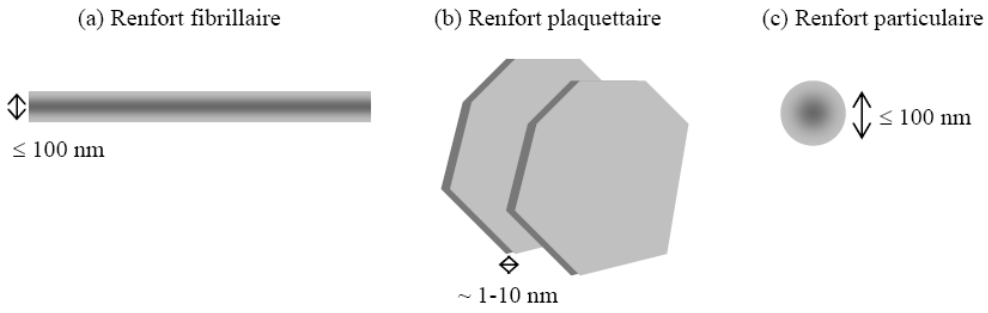


FIGURE *I.1 - Schéma des différentes morphologies de renfort.*

Les renforts sphériques sont essentiellement le noir de carbone et les particules de silice, les nanocomposites contenant ce type de renforts ayant été étudiés entre autres par Liu et al. [Liu09] et Chabert [Cha02]. Concernant les renforts fibrillaires, il s'agit souvent de whiskers de cellulose ou de nanotubes de carbone, le lecteur pourra se référer aux travaux de Chazeau et al. ([Sam05], [Cha99], [Lju06]) pour les whiskers de cellulose et à ceux de Daoush et al. [Dao09], Hubert et al. [Hub09], Tsai et al. [Tsa09] et Shokrieh et al. [Sho09] pour les nanotubes de carbone. Enfin, concernant les renforts plaquettaires, ceux sont généralement des feuillets de silicate, notamment étudiés pas Gloaguen et al. [Glo01]. Le tableau I.1 répertorie les caractéristiques géométriques des principaux renforts nanoscopiques dont les rapports d'aspects sont très différents d'un type de renfort à l'autre. Nous verrons par la suite l'impact que cela peut avoir sur le comportement du nanocomposite. Une attention particulière sera porté aux renforts plaquettaires, les nanocomposites à renforts de plaquettes nanoscopiques étant les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse.

Géométries	Renforts	Dimensions caractéristiques	rapport d'aspect $\frac{\text{épaisseur}}{\text{diamètre}}$
Sphériques	Noir de carbone	250nm	1
	Particules de silice	30-150nm	1
Fibrillaires	Whiskers de cellulose	ϕ=15nm L=1μm	>50
	Nanotubes de Carbone	ϕ=30nm L=10-50μm	>300
Plaquettaires	Silicates en feuillets	ϕ=50-500nm e=1nm	$\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{500}$

TABLE *I.1 - Dimensions caractéristiques des principaux renforts (d'après Gloaguen et al. [Glo07])*

I.2.1 Renforts particulaires

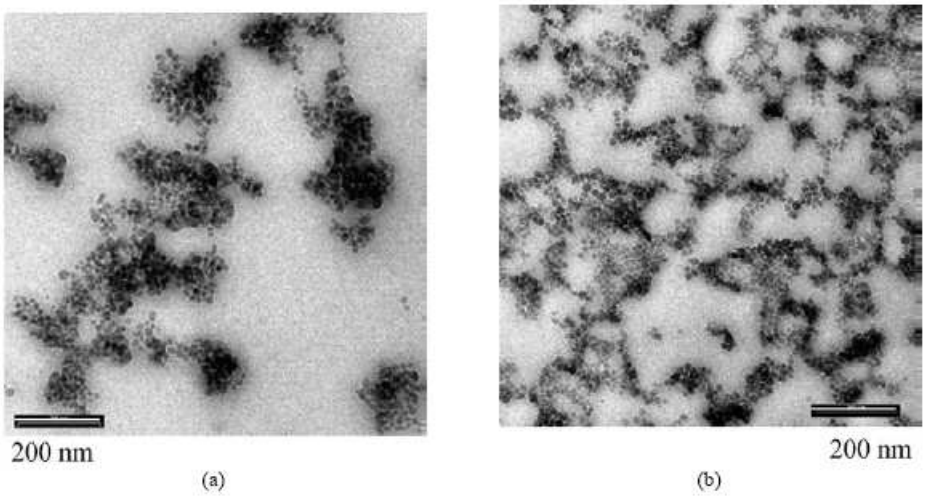


FIGURE *I.2 - Observations au Microscope Electronique en Transmission (MET) d'un PBMA renforcé par 5% (a) et 11% (b) de fraction volumique de silice (d'après Mélé et al. [Mél05]).*

Les renforts particulaires (figure I.2) de type 3D, avec les trois dimensions nanoscopiques, sont généralement des billes de diamètre inférieur ou égal à 100nm. Les principaux renforts particulaires sont le noir de carbone et la silice. Le diamètre des particules de carbone varie

de 10 à 400 nm tandis que celui des particules de silice varie de 30 à 150 nm. Le noir de carbone s'utilise essentiellement dans des matrices élastomériques. Les applications industrielles des nanocomposites à renforts particulaires sont essentiellement les peintures et les films. Les nano particules permettent dans ces applications d'obtenir une bonne résistance aux solvants, l'absence de collant superficiel ainsi que, dans le cas des films, de bonnes propriétés mécaniques (résistance à l'abrasion...). Toutefois, ces renforts sont sujets, comme on le voit sur la figure I.2, au phénomène d'agrégation des renforts au sein de la matrice, ce qui a énormément d'impact sur les propriétés du nanocomposite. Les figures I.3, I.4, I.5 et I.6 illustrent le comportement et les propriétés mécaniques de nanocomposites à renforts particulaires. Dans le cas des figures I.3 et I.4, il s'agit d'un polymère, du P(S-ABu) [1], renforcé par des nano particules de silice (données issues de la thèse de doctorat de E. Chabert [Cha02]), les propriétés élastiques sur la figure I.4 étant déduites de la figure I.3. La figure I.6 correspond à l'évolution du module de Young d'un polypropylène (PP) renforcé par des nano particules de carbone. Quant à la figure I.5, elle montre les propriétés d'une autre classe de nanocomposites à renforts nano particulaires, les nanocomposites à matrice métallique. En effet, il s'agit d'un aluminium renforcé par des nano particules de nitrure d'aluminium (AlN) (voir les travaux de Liu et al. [Liu09]).

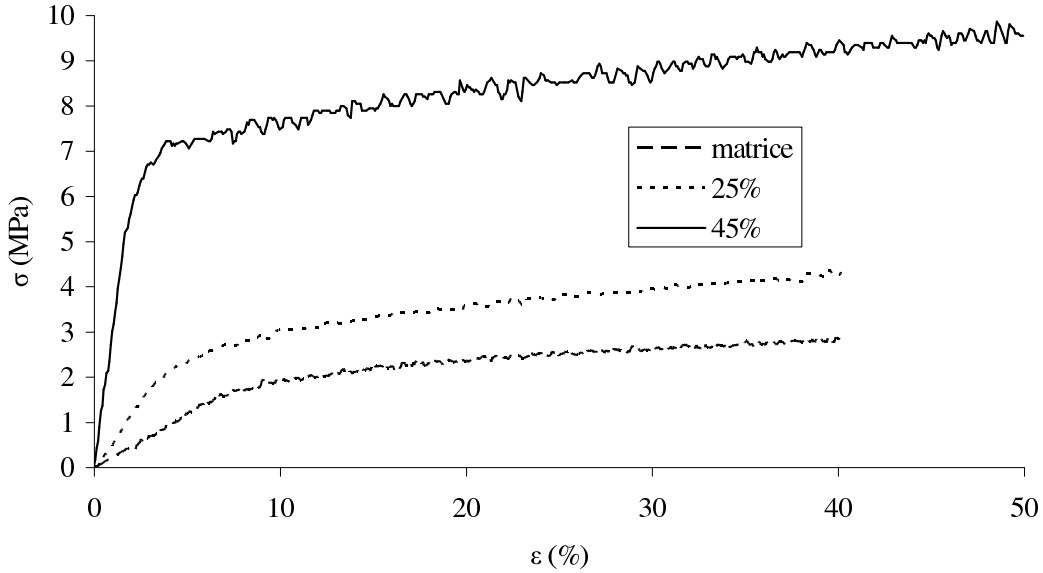


FIGURE *I.3 - Comportement sous sollicitation uniaxiale d'un P(S-ABu) renforcé par des nano particules de silice (d'après Chabert [Cha02]) (essais à rupture).*

1. copolymère styrène-acrylate de butyle

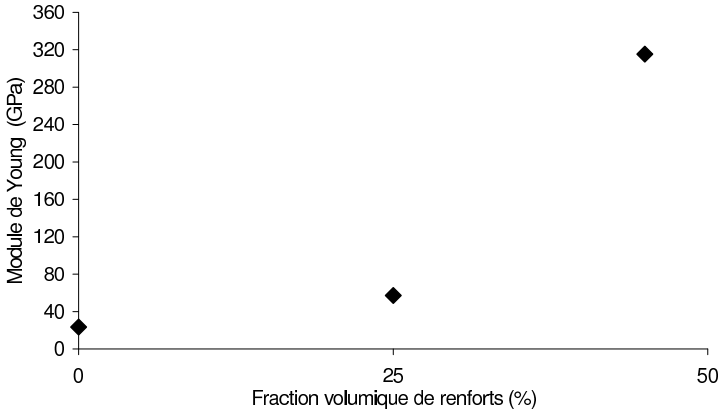


FIGURE I.4 - *Variation du module de Young d'un P(S-ABu) renforcé par des nano particules de silice (d'après Chabert [Cha02]).*

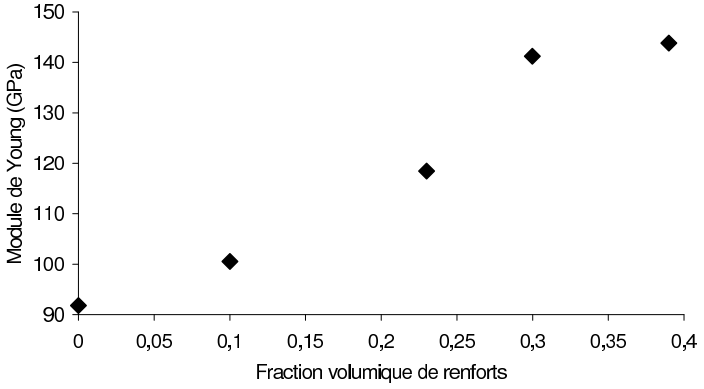


FIGURE I.5 - *Variation du module de Young d'une matrice Al renforcée par des nano particules de AlN (d'après Liu et al. [Liu09]).*

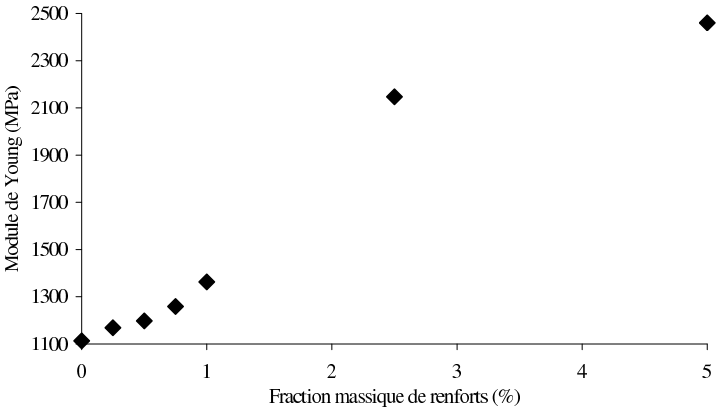


FIGURE I.6 - *Variation du module de Young d'un PP renforcé par des nano particules de carbone (d'après Vassiliou et al. [Vas08]).*

I.2.2 Renforts fibrillaires

Dans le cas des renforts fibrillaires, deux des trois dimensions du renfort sont nanoscopiques, il s'agit donc de renforts de type 2D. Les whiskers de cellulose et les nanotubes de carbone sont les renforts fibrillaires les plus utilisés. Mis au point en 1991 par Iijima [Iij91], les nanotubes de carbone apportent aux nanocomposites une très forte rigidité. Leur diamètre est compris entre 1 et 10 nm pour une longueur de plusieurs microns. Les figures I.7 et I.8 illustrent le gain, aussi bien sur le module de Young que sur les contraintes seuil, qu'offrent les nanocomposites renforcés par des nanotubes de carbone, le matériau présenté étant un cuivre renforcé pas des nanotubes de carbone d'une longueur de 100nm à 500nm pour un diamètre de 10nm à 15nm (travaux menés par Daoush et al. [Dao09]). De part les propriétés qu'ils apportent aux nanocomposites, les nanotubes de carbone trouvent des applications industrielles, ils sont notamment utilisés dans du polyamide 6 pour protéger les réservoirs de voiture de l'accumulation de charges électrostatiques. Le dévelopement des nanotubes de carbone a également provoqué un regain d'intérêt pour des projets paraissant jusqu'alors complétement irréalisables comme l'ascenseur spacial. Il se fonde sur l'idée d'un câble maintenu tendu par la force centrifuge due à la rotation de la terre sur elle-même.

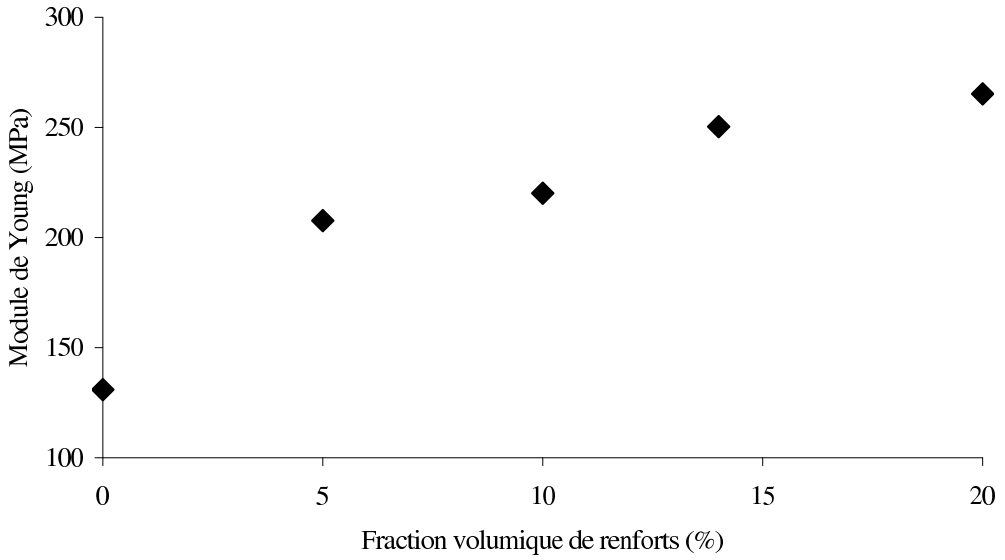


FIGURE *I.7 - Variation du module de Young d'une matrice Cu renforcée par des nanotubes de carbone, avec la fraction volumique de renforts (d'après Daoush et al. [Dao09]).*

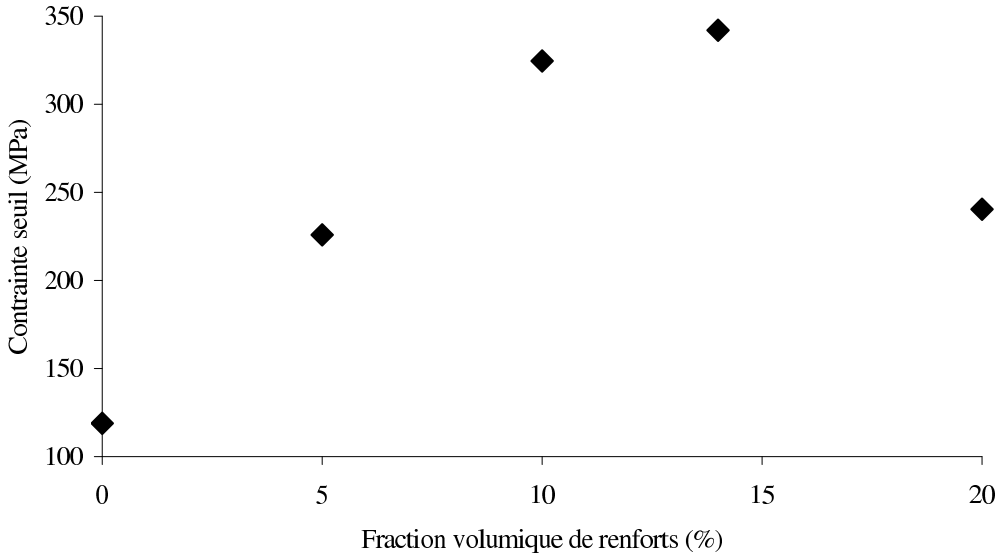


FIGURE *I.8 - Variation de la contrainte seuil d'une matrice Cu renforcée par des nanotubes de carbone, avec la fraction volumique de renforts (d'après Daoush et al. [Dao09]).*

I.2.3 Renforts plaquettaires

Avec une seule dimension nanoscopique, les renforts plaquettaires sont de type 1D. Ces plaquettes sont généralement des argiles mais peuvent ausi être des phosphates de métaux de transition (phosphate de Zirconium $Zr(HPO_4)$). C'est grâce aux résultats obtenus par Toyota Research en 1992 sur un polyamide 6 renforcé par des nano plaquettes d'argile de montmorillonite que la recherche sur les nanocomposites a pris un essor considérable essentiellement dans le domaine des nanocomposites à renforts plaquettaires. Les résultats obtenus par Toyota étaient, entre autres, de très bonnes propriétés mécaniques (la caractérisation expérimentale d'une classe de nanocomposites à renforts plaquettaires est disponible dans le chapitre II), de barrières aux gaz et de retard au feu. Industriellement, les nanocomposites à renforts plaquettaires ont déjà trouvé de nombreuses applications principalement grâce à leur faible coût de production. Ils sont présents dans l'industrie automobile (moteur de chez Toyota, pare-choc, ...), la construction (panneaux structurels,...), l'aérospatiale (panneaux ignifugés,...), etc...

I.3 Structure des nanocomposites à matrice polymère renforcée par des plaquettes d'argile

L'objet de cette thèse concerne les nanocomposites à matrice polymère et renforts plaquettaires (argile de Montmorillonite). Nous présenterons de manière détaillée les propriétés des matrices polymériques et des renforts plaquettaires, et plus spécifiquement les plaquettes d'argile de Montmorillonite (MMT).

I.3.1 Renforts plaquettaires

Les plaquettes d'argiles utilisées comme renforts dans une matrice polymère peuvent aussi bien être issues d'argiles naturelles (par exemple la Montmorillonite, la hectonite ou la saponite) que d'argiles synthétiques (la laponite ou la fluorohectorite par exemple). Comme nous le détaillerons par la suite, il existe plusieurs familles d'argiles, principalement : la smectite, la vermiculte, la chlorite, la kaolinite et l'illitle. Si les argiles se sont imposées comme les principaux renforts dans les nanocomposites, c'est essentiellement dû à l'abondance naturelle de ces matériaux (contrairement aux nanotubes de carbone) et à la forme des plaquettes d'agiles, très aplaties (voir tableau I.1). Des différentes familles d'argile, la smectite est la plus couramment utilisée, celle-ci offrant une plus grande surface spécifique [2] (voir tableau I.2) que les autres familles d'argile. Or, pour une fraction volumique de renfort donné, plus la surface de contact entre les renforts et la matrice est élevée, plus les contraintes surfaciques présentes à l'interface renforts/matrice sont prépondérantes sur le comportement du nanocomposite. Ce phénomène est sans doute à l'origine de l'apport des renforts nanoscopiques comparativement aux renforts présent dans les composites classiques.

Argiles	Surface spécifique de différentes argiles (m^2/g)
Smectite	800
Vermiculte	750
Chlorite	15
Kaolinite	15
Illitle	30

TABLE *I.2 - Surface spécifique de différentes argiles (d'après Lertwimolnum [Ler06])*

2. surface par unité de masse.

Des 3 argiles naturelles précédemment citées (toutes de la famille des smectites), la Montmorillonite est la plus utilisée pour la réalisation de nanocomposites à renforts plaquettaires. De la famille des argiles, elle a été découverte en 1847 par Damourt et Salvetat. Argile très répandue, elle se forme généralement par l'érosion des roches éruptives (des tufs ou des cendres volcaniques), on retrouve de part le monde de nombreux argiles de la même structure. C'est cette abondance qui explique son utilisation massive dans les nanocomposites à matrice polymère.

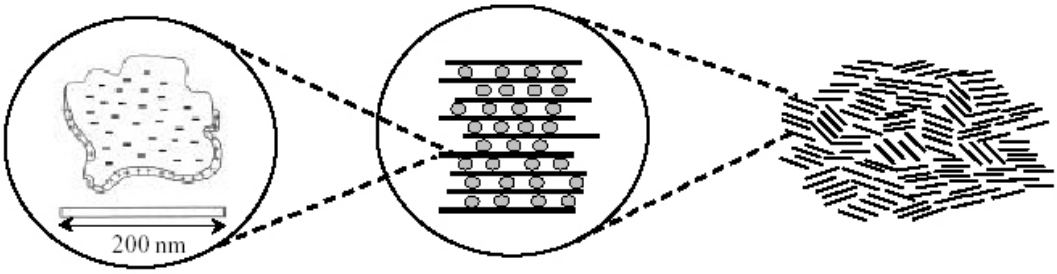


FIGURE *I.9 - Microstructure de la montmorillonite représentant de gauche à droite le feuillet (de 1nm à 10nm d'épaisseur), la particule élémentaire (de 1μm à 10μm) et les particules agrégées (de 100μm à 1000μm).*

La montmorillonite se trouve sous la forme d'une poudre. Cette poudre est de granulométrie micrométrique et les grains qui la constituent sont en fait un empilement régulier de feuillets (ou plaquettes) élémentaires (figure I.9).
La Montmorillonite appartient à la famille des phyllosilicates (silicates lamellaires) de type TOT (ou 2 :1). Chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique d'alumine ou de magnésie encadrée par deux couches tétraédriques externes de silice. Ainsi la couche octaédrique a en commun avec la couche tétraédrique ses atomes d'oxygène (figure I.10). Chaque feuillet a une épaisseur d'environ 1nm, ses dimensions latérales variant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.
Les argiles à feuillets de silicate sont particulièrement adaptées aux nanocomposites. En effet, elles permettent, de part leurs propriétés chimiques d'intercalation, de séparer et de disperser de manière unitaire chaque feuillet au sein de la matrice polymérique. Comme nous le verrons par la suite, ce type de dispersion est très recherché car elle augmente les contacts interfaciaux entre l'argile et la matrice polymère.

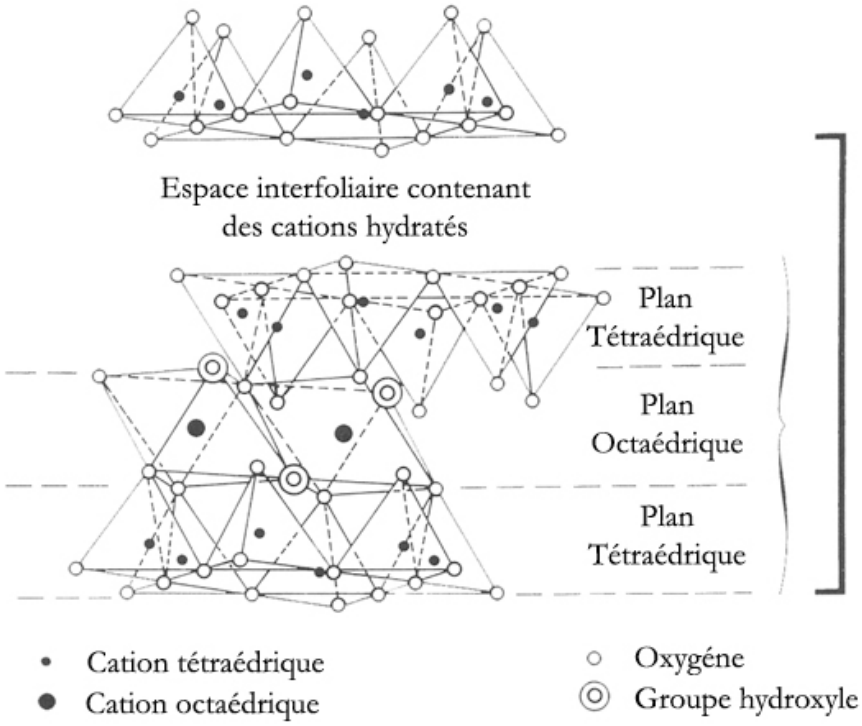


FIGURE *I.10 - Schéma structural de la montmorillonite*

Rappelons que les argiles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires : les tétraèdres de silice (SiO_4) et les octaèdres d'aluminium ($Al(OH_6$) (voir figure I.11). Ces deux éléments, tétraédrique (T) et octaédrique (O), sont associés et liés entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygène. Selon l'agencement de ces associations, de nombreuses espèces d'argile peuvent être mise en évidence.

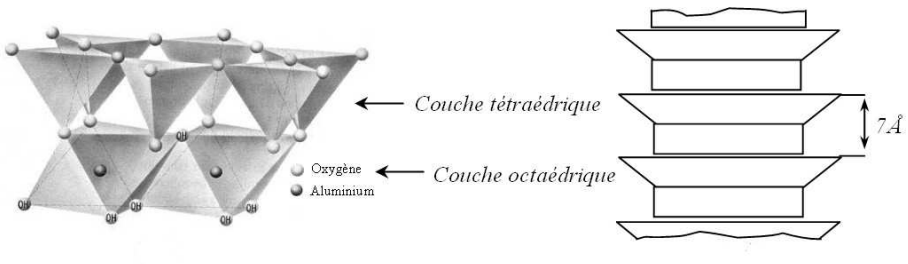


FIGURE *I.11 - Représentation cristallographique de la kaolinite* $(Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8))$.

Cependant la classification usuelle distingue trois catégories :

• Les minéraux argileux T-O ou 1/1 : dans ce groupement, les argiles les plus connues et les plus utilisées comme renfort dans les polymères sont celles de la famille des kaolinites. Une cristallite de kaolinite est constituée de plusieurs centaines de feuillets pour former des plaquettes de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, regroupées elles-mêmes en agrégats de quelques microns.

• Les minéraux argileux T-O-T ou 2/1 : l'argile de Montmorillonite, utilisée dans le cadre de notre étude, est un des renforts les plus courants de cette catégorie dont font parties tous les argiles des familles des smectites, des Illitles et des vermicultes.

• Les minéraux argileux T-O-T-O ou 2/1/1 : ce groupe d'argile représente en général les chlorites.

Pour davantage d'informations sur les différentes familles d'argiles, le lecteur pourra se reporter aux références bibliographiques de Reynolds et Moore [Moo97], Caillère et al. [Cai82] et Ensinger et Peaver [Esl88].

Les plaquettes d'argile ayant été présentées, intéressons nous maintenant aux propriétés des matrices polymères.

I.3.2 Généralités sur les polymères utilisés comme matrice de nanocomposites

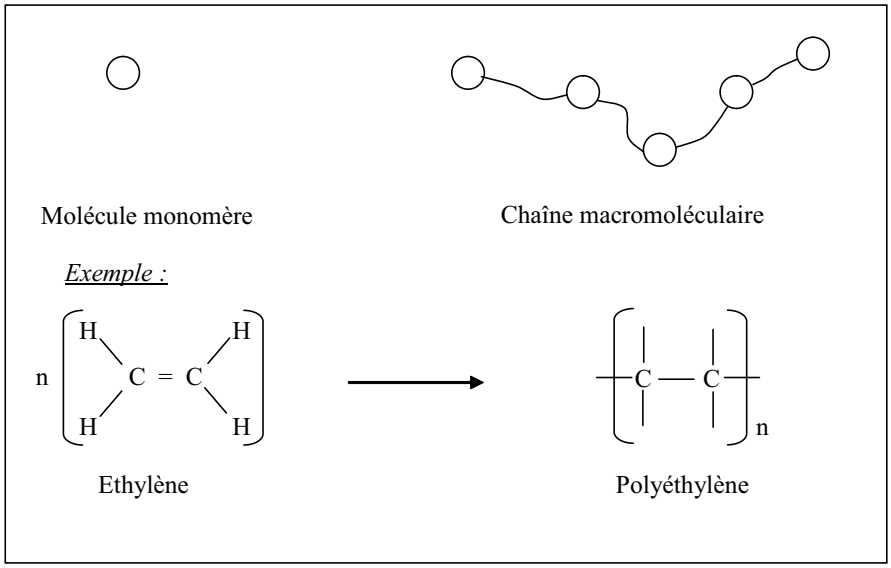


FIGURE *I.12 - Exemple de polymère*

Un matériau polymère est constitué de chaînes macromoléculaires. Celles-ci sont en fait de longues chaînes moléculaires résultant de l'enchaînement covalent de motifs monomères (figure I.12).

Quand les motifs monomères, appelés aussi unités de répétitions, sont tous les mêmes, on parle

d'homopolymères. Par contre, pour des unités de nature différente, on parle de copolymères. Dans les matériaux polymères, ce sont des liaisons fortes qui lient les atomes sur une chaîne, alors que des liaisons faibles lient les chaînes entre elles. On distingue ainsi, en fonction de leur morphologie, des polymères linéaires (molécules formées de longues chaînes de monomères reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques), ramifiés (certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale) ou réticulés (plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de nœuds) (figure I.13).

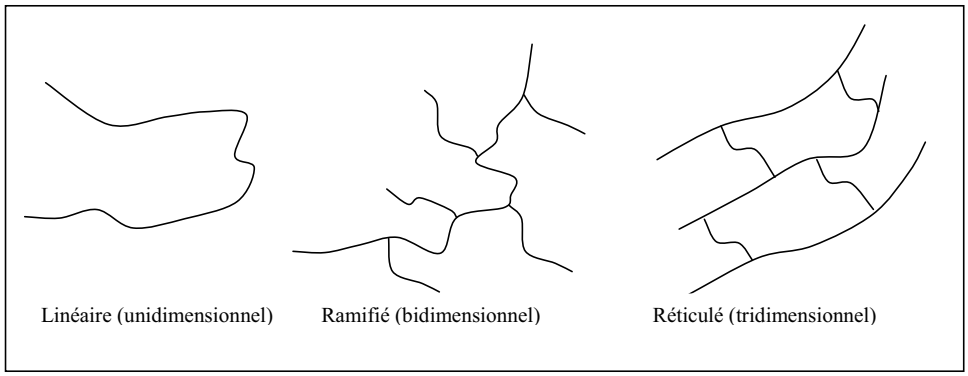


FIGURE *I.13 - Différentes morphologies des polymères.*

A partir de leurs propriétés, les polymères peuvent être classés dans 3 grandes familles :
• Les thermoplastiques : polymères à structure linéaire ou ramifiée, les macromolécules les constituant sont de taille limitée. Une faible élévation de température permet de passer les thermoplastiques de l'état solide rigide à l'état malléable [3]. Ils peuvent avoir une structure amorphe ou une structure semi-cristalline. Dans le cas d'une structure amorphe, les chaînes macromoléculaires sont enchevetrées entre elles. Dans le cas d'une structure semi-cristalline, le matériau est constitué d'une phase amorphe et d'une phase cristalline (cristallites noyées dans une matrice amorphe).
• Les thermodurcissables : il s'agit de polymères fortement réticulés. Le taux de réticulation est 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères (présentés ci-dessous). Les propriétés physico-chimiques des thermodurcissables sont très supérieures à celles des thermoplastiques, surtout en ce qui concerne la résistance à la température.
• Les élastomères : ils sont principalement caractérisés par leur déformabilité qui peut parfois dépasser les 1000%. Celle-ci est principalement liée à une densité de réticulation relativement faible. Les élastomères ont aussi la particularité d'être difficilement recyclables.

3. facilité avec laquelle un matériau se laisse déformer.

Le comportement des polymères est particulièrement lié à leur température d'utilisation. La transition vitreuse est le phénomène qui détermine ce comportement. Elle correspond au passage d'un comportement du type solide vers un comportement du type liquide visqueux. Au voisinage de cette transition vitreuse, les propriétés physiques du matériau sont fortement modifiées. La connaissance de cette transition vitreuse est donc particulièrement importante aussi bien pour déterminer la plage d'utilisation du matériau que pour sa réalisation.

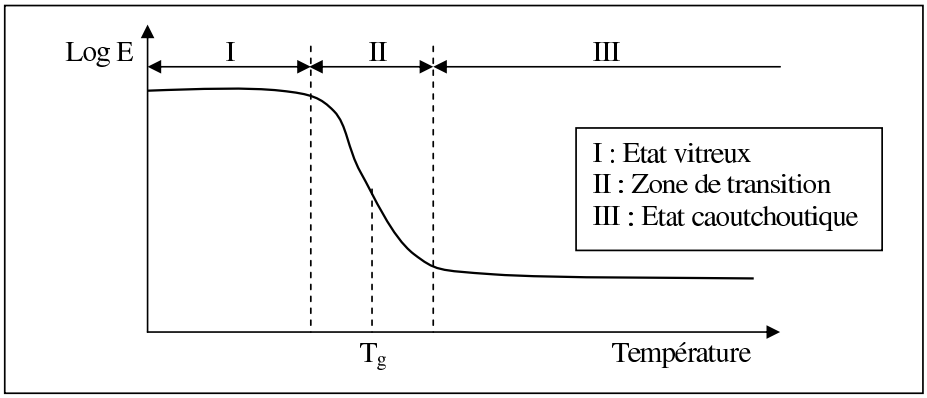


FIGURE *I.14 - Différents états d'un polymère (transition vitreuse).*

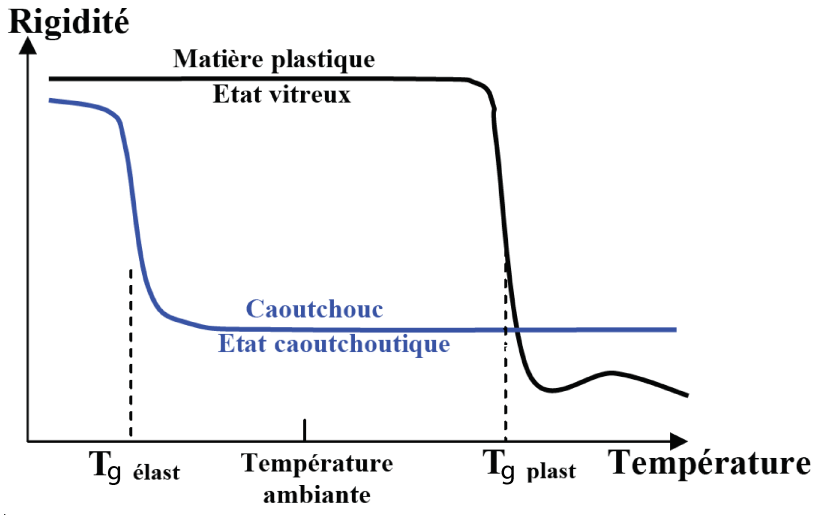


FIGURE *I.15 - Classification des polymères selon leur température de transition vitreuse*

Pour les polymères, une température de transition vitreuse Tg peut être déterminée. Celle-ci marque la frontière entre les deux états précités du polymère (figure I.14) :

– l'état caoutchoutique : mou, liquide visqueux (Température>Tg)
– l'état vitreux : dur et cassant (Température<Tg)

En dessous de Tg, le matériau se trouve dans son état vitreux, l'agitation thermique est insuffisante pour permettre le mouvement des chaînes moléculaires. En revanche, en amenant la température du matériau à une température supérieure à Tg, cette agitation thermique devient suffisante pour permettre un mouvement interne de la phase amorphe, c'est l'état caoutchoutique, caractérisé par une forte baisse de la rigidité. La figure (I.15) représente l'évolution de la rigidité d'un polymère avec la température.

Dans le cadre de cette thèse, le nanocomposite étudié est un polypropylène renforcé par des nano plaquettes d'argile. Le polypropylène étant un thermoplastique, sa structure moléculaire est celle d'un polymère semi-cristallin, structure à laquelle nous nous intéressons plus particulièrement à présent.

Un polymère semi-cristallin est obtenu en partant d'un thermoplastique à l'état fondu que l'on cristallise. A l'état fondu, les macromolécules composant un polymère sont dans un état désordonné isotrope qui correspond à l'état amorphe du matériau. En le refroidissant, deux phénomènes peuvent apparaître (voir les travaux de [Oud94]) :

• la nucléation (ou germination) qui consiste en la création d'une phase cristalline dans une phase amorphe,

• le phénomène de la croissance cristalline.

La cristallinité a pour origine des empilements réguliers de chaînes macromoléculaires. Cependant, ces chaînes ne sont jamais rigoureusement régulières, et la moindre irrégularité dans l'enchaînement des motifs monomères composant la chaîne, ou la présence d'une ramification par exemple, va avoir pour effet de modifier, de limiter, voire d'empêcher la cristallisation (et donc de maintenir l'existence d'une phase amorphe). C'est pourquoi les polymères ayant cristallisé sont appelés polymères semi cristallins car les polymères ne sont jamais entièrement cristallisés : matière cristallisée et matière amorphe s'organisent pour coexister.

Le caractère partiellement cristallin des polymères se quantifie par un taux de cristallinité. Ce taux caractérise la proportion de la phase cristalline dans un échantillon donné (voir les travaux de [Hau95]). Il se définit en fraction volumique ou massique des phases amorphes et cristalines : $\chi_v = \frac{V_c}{V}$ et $\chi_m = \frac{M_c}{M}$

où V_c et M_c sont le volume et la masse de la phase cristalline, et V et M le volume et la masse de tout l'échantillon.

Il est possible de caractériser expérimentalement ce taux de cristallinité de différentes manières. Citons par exemple, la diffraction des rayons X, la spectrométrie infrarouge, la dilatométrie, etc. De nombreux paramètres influent sur le taux de cristallinité d'un matériau. Cependant, il est possible d'en retenir certains (voir les travaux de Haudin [Hau95]) :

• la structure moléculaire : les polymères linéaires ou ramifiés dont les chaînes latérales sont de petites tailles se prêtent mieux à la cristallisation, la présence de ramification gênant généralement un arrangement ordonné et diminuant donc la cristallinité ;

• la masse moléculaire : les plus petites molécules ont plus de facilité de mouvement et s'alignent

plus facilement dans le cas de polymères à bas poids moléculaire, avec pour conséquence une cristallisation facilitée ;

• la présence d'additifs : l'ajout de plastifiant peut diminuer la cristallinité d'un polymère ;

• le procédé de mise en forme : plus les sollicitations mécaniques et thermiques provoquées par le procédé de mise en forme sont faibles, plus le taux de cristallinité sera élevé ;

• l'histoire thermomécanique du matériau : c'est le paramètre le plus influant sur le taux de cristallinité au travers de la vitesse de refroidissement pour passer de l'état fondu à l'état solide, plus le refroidissement est rapide, plus le taux de critallinité sera faible (une trempe à l'azote liquide permet l'obtention d'un polymère complètement amorphe)

Remarque : Au dessus de la Tg, la phase amorphe des polymères semi-cristallins est à l'état caoutchoutique, ce qui permet donc d'accommoder des déformations de grande amplitude. Par contre, au dessous de la Tg, les polymères semi-cristallins ont un comportement fragile et ne tolèrent que de faibles déformations ; ils peuvent même être plus fragiles que leur phase cristalline.

I.3.3 Différentes structures de nanocomposites

La mise en œuvre de nanocomposites à renforts plaquettaires rencontre encore quelques difficultés liées principalement à la petite taille des renforts. On distingue trois types de matériaux différents selon la structure d'agencement des nano plaquettes (voir les travaux d'Alexandre et al. [Ale00]) (figure I.16).

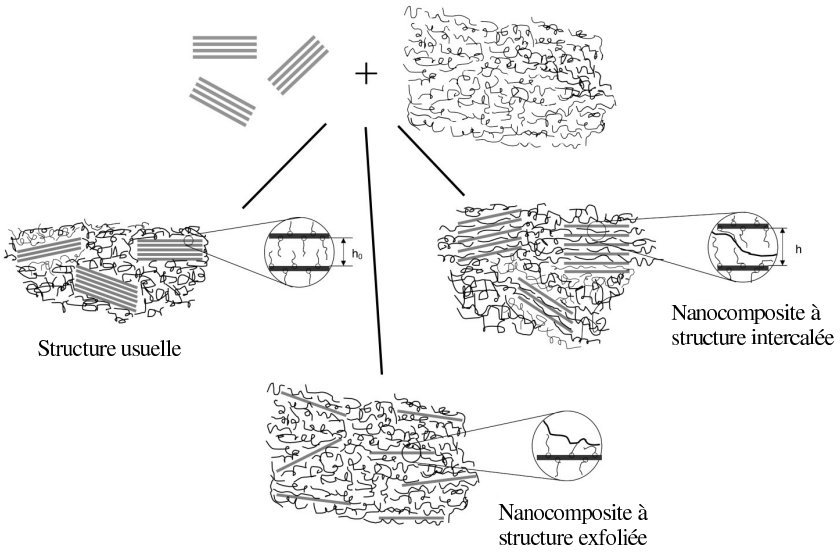


FIGURE *I.16 - Structure des différents types de nanocomposites*

Les paramètres influant sur la structure finale obtenue sont : le procédé d'élaboration retenu,

la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) et la nature de la matrice polymère.
Le premier type de nanocomposites est celui dont la nanostruture est similaire à celle d'un composite classique (structure usuelle sur la figure I.16). Dans ce cas, les renforts plaquettaires, qui sont initialement regroupés sous forme d'agrégats dont l'ordre de grandeur est supérieur au nanomètre, restent sous forme d'agrégats au sein de la matrice. Plus précisément, dans ce cas, les agrégats sont : soit des particules élémentaires (superposition de feuillets), soit des agglomérats de particules élémentaires. La matrice polymère ne s'intercale pas entre les plaquettes d'argile, les propriétés du matériau obtenu restent alors équivalentes à celles d'un composite classique.
Le deuxième type est constitué de nanocomposites à structure intercalée. Dans ce cas, les plaquettes restent sous forme d'agrégats entre lesquels s'intercalent des constituants de la matrice. Ces agrégats se présentent sous la forme d'empilements de plaquettes d'argile (appelés tactoïdes) plus ou moins interconnectées. L'intercalation des chaînes polymères de la matrice entre les feuillets d'argile entraîne une augmentation de la distance interfoliaire (distance entre chaque plaquette de l'agrégat, notée h sur la figure I.16, h_0 étant la distance initiale entre les plaquettes). Notons toutefois que les plaquettes de l'agrégat restent régulièrement espacées.
Enfin, le dernier cas concerne les nanocomposites à structure exfoliée (appelée aussi structure délaminée). Dans ce cas, toutes les plaquettes des agrégats sont séparées et dispersées au sein de la matrice. C'est ce dernier type de nanocomposites qui offre les meilleures propriétés mécaniques. Pour ce type de nanocomposites, l'empilement régulier des plaquettes constituant les agrégats laisse place à une structure ne présentant aucun ordre. En conclusion, on ne peut rigoureusement parler de nanocomposites que pour des matériaux à renforts de taille nanoscopique et ayant des structures intercalées ou exfoliées, ce qui est illustré sur la figure I.9.
Entre les deux structures qui peuvent être réellement qualifiées de nanocomposites (intercalée et exfoliée), c'est la structure exfoliée qui est la plus intéressante car offrant une interaction maximale entre les feuillets d'argiles et la matrice. De plus, les plaquettes d'argiles ont un facteur de forme très important (voir tableau I.1), ce qui permet de conférer aux nanocomposites, comparativement à la matrice pure, de meilleures propriétés mécaniques ainsi que de meilleures propriétés de barrière aux gaz.

I.3.4 Caractérisation de la structure des nanocomposites

Pour caractériser la morphologie du nanocomposite, il existe plusieurs techniques. La diffraction des rayons X (RDX) permet l'étude des structures intercalées et notamment l'étude de l'espace interfoliaire dans lequel se loge de la matrice polymère. Quant à la microscopie électronique en transmission (MET) (figure I.17), elle permet, par une observation directe de la structure, de déterminer si le matériau a une structure intercalée ou exfoliée. Cependant, dans la plupart des cas, celle-ci est partiellement intercalée et partiellement exfoliée. Dans ce cas la caractérisation de la structure du nanocomposite nécessite de coupler microscopie électronique

en transmission et diffraction des rayons X.

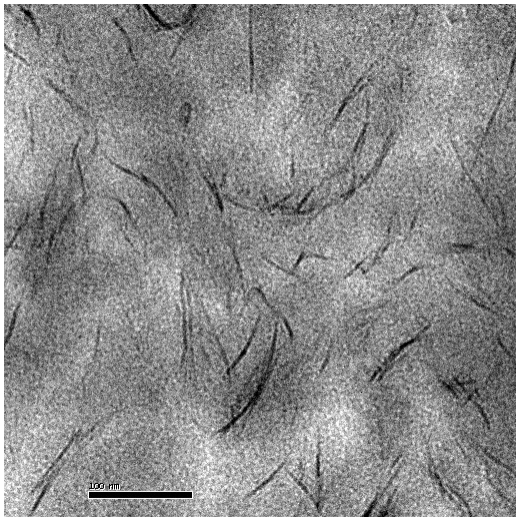


FIGURE *I.17 - Microscopie électronique en transmission d'un PA6 renforcé par des plaquettes de Montmorillonite.*

I.4 Propriétés mécaniques macroscopiques des nanocomposites

Comparativement aux composites classiques, les nanocomposites (quelque soit le type de renforts) conduisent généralement à une amélioration significative de certaines propriétés par rapport à celle de la matrice pure (meilleures propriétés mécaniques, propriétés de barrières aux gaz, de retardeur de feu ...). L'amélioration des propriétés physiques, telles que les propriétés de barrière aux gaz et de retardeur de feu, est détaillée dans l'annexe A.

I.4.1 Cas des nanocomposites à renforts sphériques ou fibrillaires

Il convient tout d'abord de souligner que les nanocomposites (aussi bien à renforts plaquettaires que fibrillaires ou sphériques) ont des propriétés mécaniques nettement supérieures à celles des composites classiques. Citons par exemple les travaux de Reynaud et al. [Rey01] sur la réponse en traction uniaxiale d'un polyamide-6 (PA6) renforcé par des particules sphériques de silice. La variation du diamètre des particules sphériques de silice a permis de mettre clairement en évidence l'effet de taille des nano renforts. La figure I.18 montre la courbe de contraintes-déformations de la matrice PA6 (PA6) et de cette même matrice renforcée par environ 5,5% en fraction massique de particules de silice d'un diamètre de 12nm (PA-05-S) et 50nm (PA-05-L). La figure I.19 illustre l'évolution du module de Young de la matrice PA6 pure ainsi que renforcée par différentes fractions massiques de silice de taille S (12nm de diamètre), M (25nm de diamètre) ou L (50nm de diamètre).

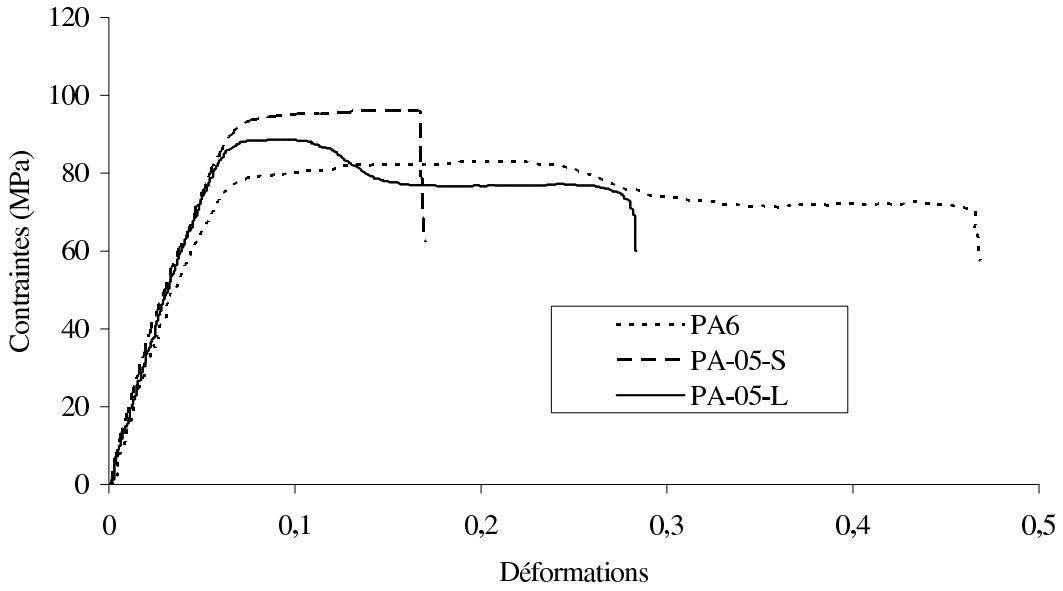


FIGURE *I.18 - Comportement sous sollicitation de traction uniaxiale d'un polyamide-6 pur et renforcé par des petites (S) et des grosses (L) particules de silice (essais à rupture menés par Reynaud et al. [Rey01] sur la matrice et les nanocomposites contenat 5,5% de fraction massique de renforts).*

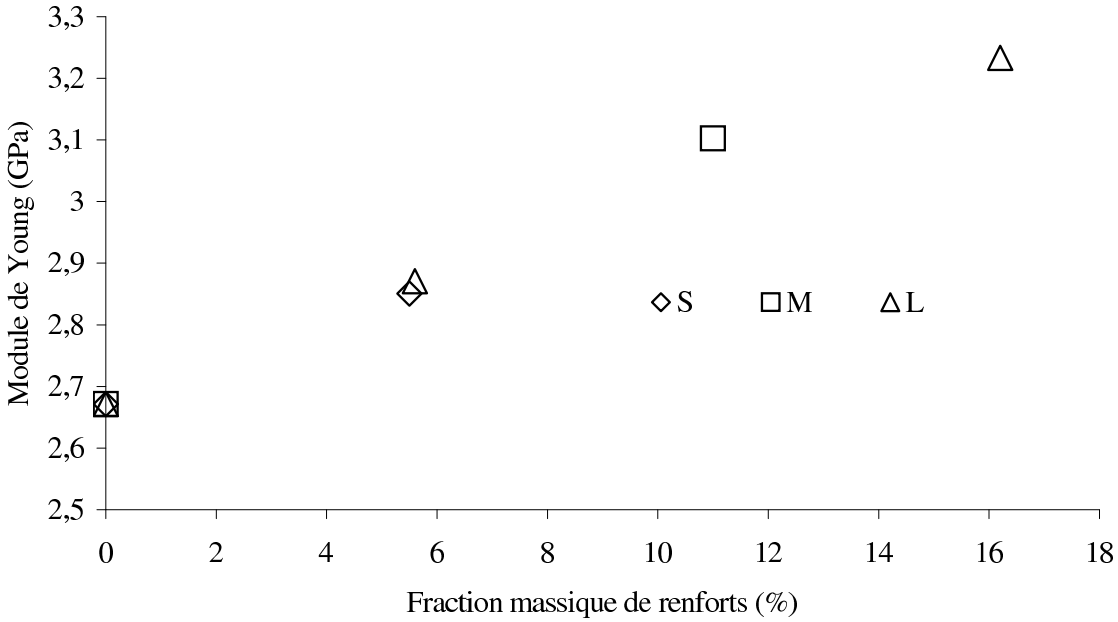


FIGURE *I.19 - Variation du module de Young d'un polyamide-6 renforcé par des nano particules de silice de petite (S), moyenne (M) et grande (L) taille (caractérisation effectuée par Reynaud et al. [Rey01]).*

Ces résultats permettent de conclure que les nanocomposites permettent d'obtenir une rigidité sensiblement supérieure en réduisant la taille des renforts. Mais c'est surtout sur les propriétés ultimes que cet effet de taille est le plus marqué : la déformation à la rupture du nanocomposite contenant les plus petits renforts est plus de trois fois plus faible que celle de la matrice. Ce phénomène de fragilisation a également été observé sur des nanocomposites à renforts plaquettaires par Lee et al. [Lee96] et Noh et al. [Noh99] entre autres.
Les travaux de Daoush et al. [Dao09] montrent le très net gain de module de Young (figure I.20) qu'apportent les nanotubes de carbone (d'une longueur de 100nm à 500nm pour un diamètre de 10nm à 15nm) dans une matrice Cu, pour des fractions de renforts inférieures à 20%.
Fornes et Paul [For03] montrent également l'intérêt d'utiliser des nanocomposites comparativement à des composites classiques. Pour cela, les auteurs comparent (cf. figure I.21) l'évolution du module de Young d'un Nylon 6 renforcé par des nano plaquettes d'aluminosilicate ou par des fibres de verre. Comparativement à des renforts classiques et à taux de renforts équivalent, les nanocharges offrent un gain de module de Young très important par rapport aux composites classiques. Par exemple, à 6,5% de fraction massique de renforts nanoscopiques, elles permettent de doubler le module de Young, alors que pour un résultat similaire, il faut trois fois plus de renforts de fibre de verre. Ces résultats montrent le gain indéniable en poids.

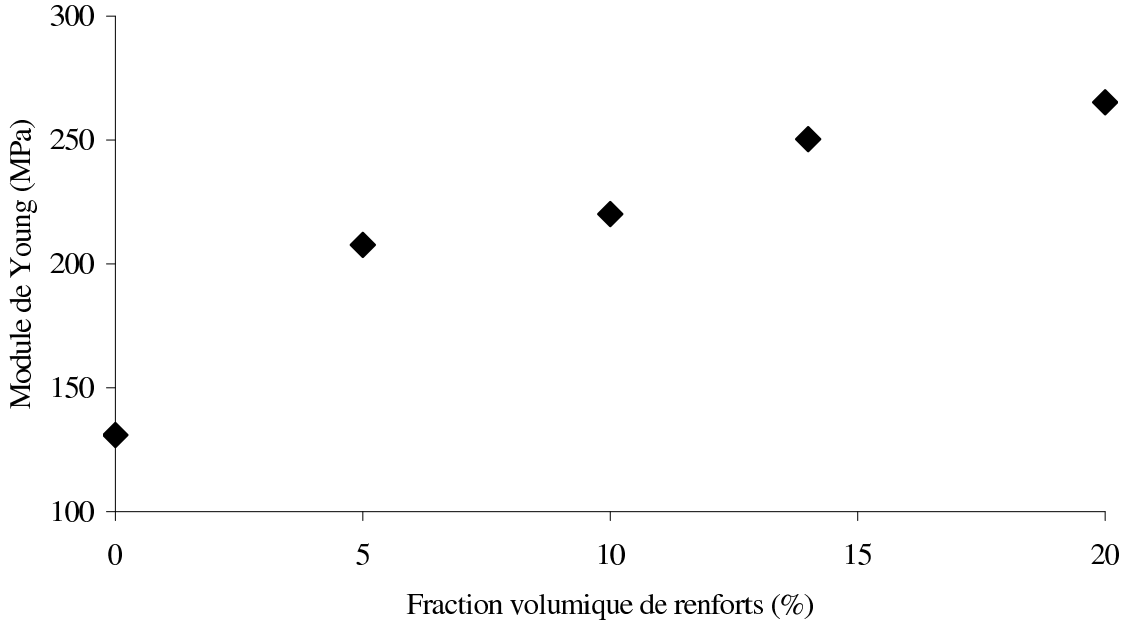


FIGURE *I.20 - Variation du module de Young d'une matrice Cu renforcée par des nanotubes de carbone, avec la fraction volumique de renforts (d'après Daoush et al. [Dao09]).*

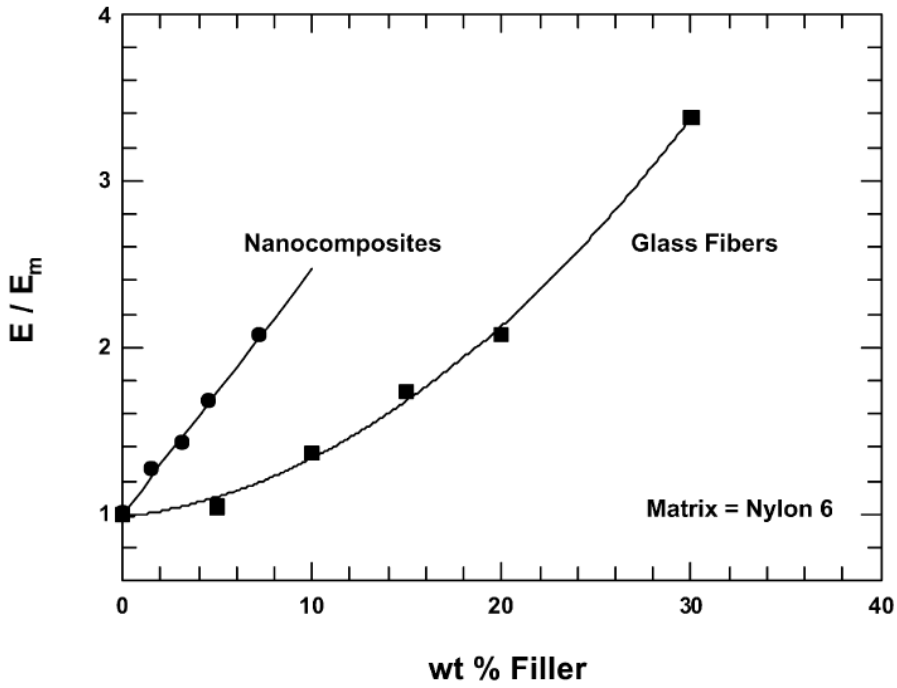


FIGURE *I.21 - Evolution du module de Young normalisé d'un Nylon6 renforcé par des nano plaquettes d'aluminosilicate (Nanocomposites) et par des fibres de verre (Glass Fibers) (d'après Fornes et al. [For03]).*

I.4.2 Cas des nanocomposites à renforts plaquettaires

Dans le cas des nanocomposites à renforts plaquettaires, c'est la structure exfoliée qui offre les meilleures propriétés mécaniques. L'étude menée par Ayres et al. [Ayr06] met en évidence l'impact de la structure du nanocomposite sur ses propriétés macroscopiques. Ces auteurs comparent (figure I.22) le comportement sous sollicitation de traction uniaxiale et les modules de Young (tableau I.3) d'une matrice polyurethane (PUD) pure et renforcée par 5% en fraction massique de plaquettes de Montmorillonite (CPUD-MMT) ou par 5% de différentes charges de bentonite (CPUD-Bragel, CPUD-Argel et CPUD-Volclay). Les structures de nanocomposites obtenues sont : une structure intercalée pour le nanocomposite CPUD-Volclay et une structure partiellement intercalée et partiellement exfoliée pour les autres nanocomposites. Il faut toutefois souligner que les charges de bentonite (moins onéreuses que la Montmorillonite) sont constituées de 60% à 90% de Montmorillonite, le reste étant essentiellement des impuretés. Ces impuretés entravent l'intercalation des agrégats de plaquettes. L'intercalation ainsi que l'exfoliation du CPUD-MMT sont donc supérieures à celles des autres nanocomposites. La figure I.22 et le tableau I.3 montrent bien que le nanocomposite CPUD-MMT offre un net gain de rigidité et de module de Young par rapport aux autres nanocomposites. Il faut toutefois noter que quelque soit le nanocomposite considéré ici, la déformation à rupture diminue par rapport à celle de la

matrice. D'après l'auteur, ce phénomène serait dû à la formation d'agrégats de plaquettes.

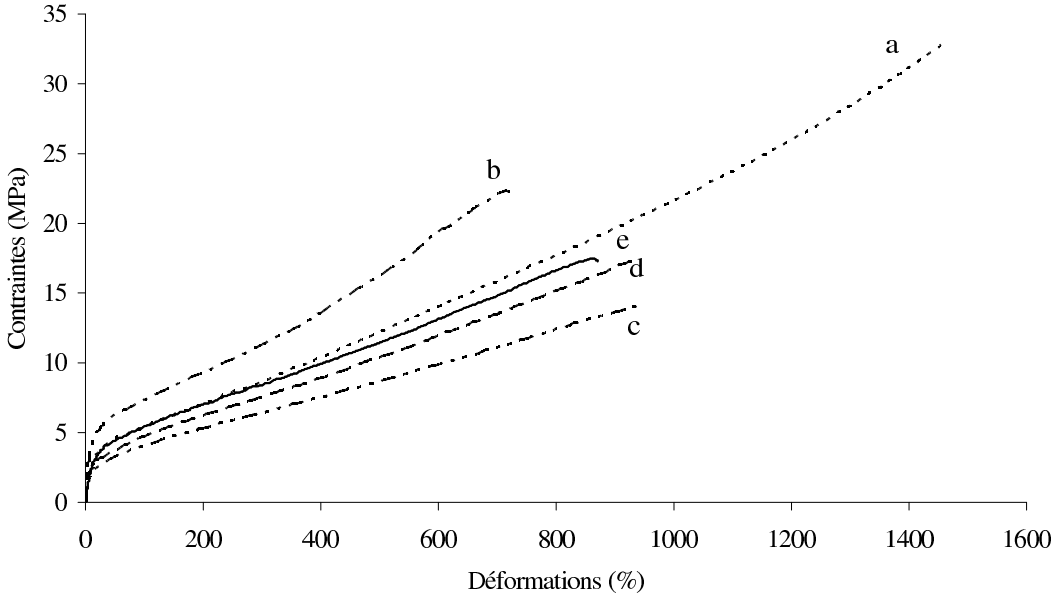


FIGURE *I.22 - Courbe contraintes déformations de : (a) PUD pur, (b) CPUD-MMT, (c) CPUD-Bragel, (d) CPUD-Argel et (e) CPUD-Volclay. (d'après Ayres et al. [Ayr06])*

Matériau	Module de Young (MPa)	Contrainte Max. (MPa)	Elongation à rupture (%)
PUD (polyurethane)	24	33	1457
CPUD_MMT	133	22	725
CPUD_Bragel	51	14	942
CPUD_Argel	49	17	932
CPUD_Volclay	83	18	866

TABLE *I.3 - Propriétés en traction du polyurethane et de ses nanocomposites (d'après Ayres et al. [Ayr06]).*

Weon et Sue [Weo05] comparent la réponse en contrainte sous sollicitation de traction uniaxiale d'un Nylon6 pur et de trois nanocomposites, tous constitués de cette même matrice renforcée par 2% de fraction massique de plaquettes de Montmorillonite de rapports d'aspects différents. Pour étudier l'influence du rapport d'aspect sur les propriétés mécaniques du nanocomposite, ils considèrent un nanocomposite NC_Ref, renforcé par des plaquettes de rapport

d'aspect $\frac{1}{132\pm33}$, un nanocomposite NC_A1, renforcé de plaquettes de rapport d'aspect $\frac{1}{87\pm26}$ et enfin un nanocomposite NC_C2, renforcé de plaquettes de rapport d'aspect [4] $\frac{1}{78\pm21}$. Plus ce rapport d'aspect est faible, plus la plaquette est de forme aplatie.

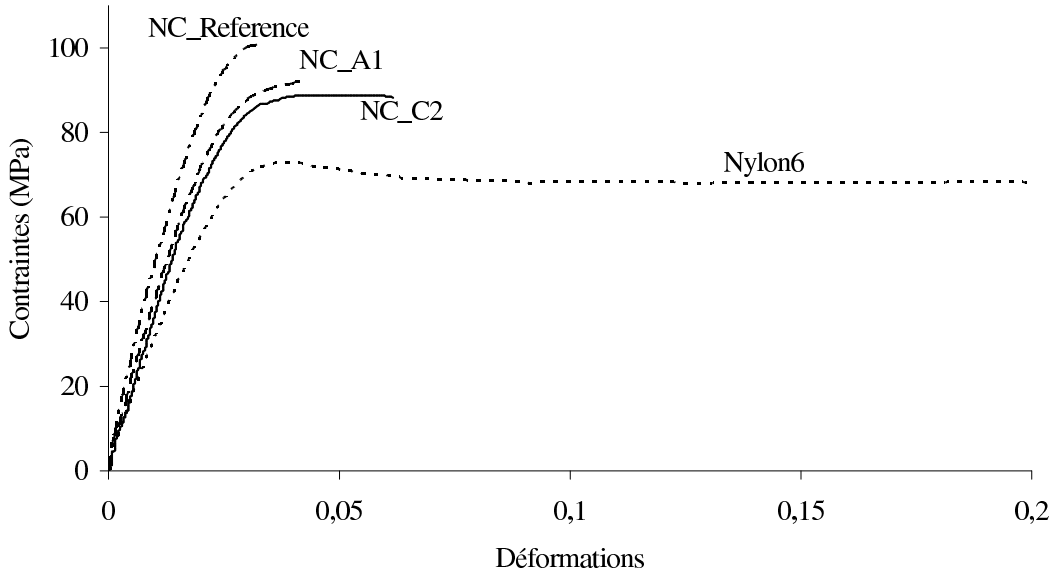


FIGURE *I.23 - Réponse en contrainte à une sollicitation de traction uniaxiale d'un nylon6 pur et de ce même nylon6 renforcé par 2% en fraction massique de nano plaquettes de Montmorillonite pour différents rapports d'aspects (d'après Weon et Sue [Weo05]).*

Matériau	Module de Young (GPa)	Contrainte seuil (MPa)	Elongation à rupture (%)
NC_Ref	4.67±0.20	98.2±2.3	4.7
NC_A1	4.09±0.18	93.0±1.3	5.3
NC_C2	3.80±0.14	88.9±2.4	5.8
Nylon-6	3.14±0.11	76.4±1.2	45

TABLE *I.4 - Propriétés en traction du Nylon6 et de ses nanocomposites à plaquettes de rapports d'aspects différents (d'après Weon et Sue [Weo05]).*

La figure I.23 et le tableau I.4 montrent que plus ce rapport d'aspect est faible (plus grande surface de contact avec la matrice), plus le module de Young et la contrainte seuil sont élevés. Il faut souligner que quelque soit le rapport d'aspect considéré, ces propriétés (module de Young et contrainte seuil) augmentent par rapport à celles de la matrice seule. Cependant, l'élongation

4. rapport entre l'épaisseur des plaquettes et leur diamètre.

à rupture reste meilleure que pour les nanocomposites. Notons que ces trois nanocomposites ne disposent pas de la même qualité de dispersion des plaquettes.
D'autres travaux mettent également en évidence l'influence du rapport d'aspect des renforts. Gloaguen et al. [Glo07] montrent ainsi (figure I.24) que des renforts de plaquettes d'argile de Montmorillonite (de rapport d'aspect $\frac{1}{100}$) apportent une plus forte augmentation du module de Young que des plaquettes de saponite (de rapport d'aspect $\frac{1}{50}$).

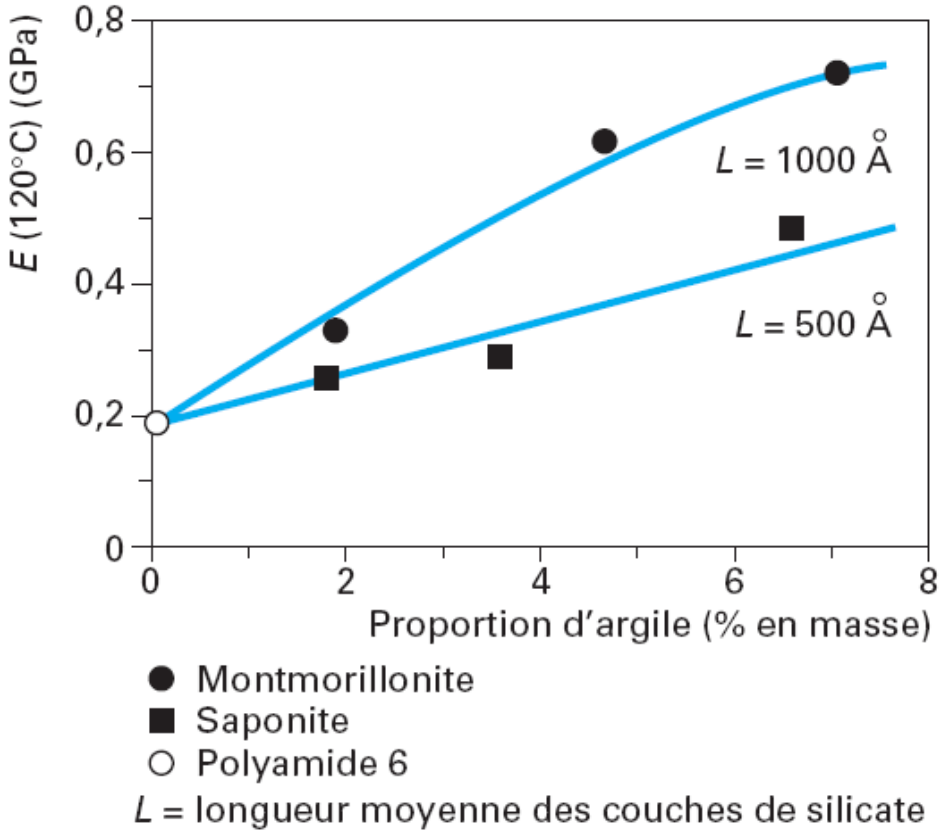


FIGURE *I.24 - Évolution du module de Young E à 120°C pour des nanocomposites à matrice PA6 et renforts de montmorillonite ou de saponite à fraction massique variable (d'après Gloaguen et al. [Glo07]).*

Le pouvoir renforçant des nano plaquettes étant, à priori, essentiellement dû à l'augmentation des surfaces de contacts entre la matrice et les charges renforçantes, il semble évident qu'en plus du type de structure et de la taille des charges, le rapport d'aspect des particules joue un rôle important dans le renforcement obtenu. En effet, à fraction volumique équivalente, un renfort plaquettaire offre une plus grande surface de contact avec la matrice qu'une sphère. De même, plus la plaquette est aplatie, plus la surface sera importante.

I.5 Conclusion et problématique

Nous avons tenté dans ce premier chapitre de rassembler quelques éléments de bibliographie permettant de mieux appréhender les nanocomposites et plus particulièrement les nanocomposites à renforts plaquettaires, aussi bien leurs structures que leurs propriétés macroscopiques.
Il apparaît un réel manque de données expérimentales concernant le comportement mécanique des nanocomposites à renforts plaquettaires. En effet, très peu de caractérisations existantes fournissent des variations de propriétés mécaniques des nanocomposites en fonction de la fraction volumique de leurs renforts tant en régime élastique qu'en régime plastique. Ce qui a motivé l'objectif initial, une étude expérimentale du comportement élastique linéaire dans un premier temps, puis plastique, de ces matériaux, grâce à un partenariat avec l'Indian Institute of Technology de New Delhi (Inde). Le matériau d'étude sera une matrice polypropylène renforcée par des nano plaquettes d'argile de Montmorillonite (MMT).
Par ailleurs, l'absence de données expérimentales exploitables empêche, à l'heure actuelle, d'évaluer de manière rigoureuse la pertinence des modèles d'homogénéisation classiques. Il est attendu des résultats des caractérisations, menées dans le cadre de cette thèse, qu'ils nous permettent de confronter les modélisations micromécaniques standard au contexte étudié ici. Le cas échéant, il faudra explorer de nouvelles pistes de modélisations.
En effet, la taille des inclusions entraîne des mécanismes spécifiques de déformation (par exemple, un rôle accru des interfaces) dont l'importance doit être évaluée et dont il s'agira de rendre compte dans un cadre de modélisation micromécanique approprié.

Chapitre II

Étude expérimentale d'un polypropylène renforcé par des nano plaquettes d'argile (MMT)

Sommaire

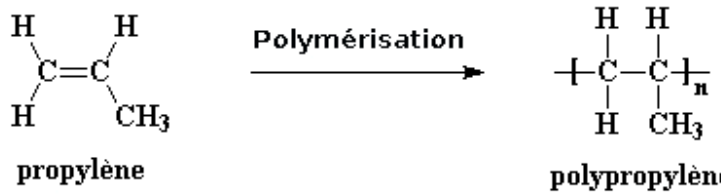
II.1 Matériau étudié **34**
II.2 Élaboration des éprouvettes **35**
II.3 Machine d'essais INSTRON 4302 . . . . . **39**
II.4 Extensométrie optique **40**
II.5 Résultats de la caractérisation expérimentale **42**
II.6 Conclusions **48**

Les différentes classes de nanocomposites ayant été présentées au précédent chapitre, et plus particulièrement les nanocomposites à matrice polymère et renforts plaquettaires, nous nous intéressons plus particulièrement ici au matériau d'étude. Le chapitre démarre par une présentation générale du matériau ainsi que son élaboration dans le cadre d'une collobaration avec l'Indian Institute de Technology (IIT) de Delhi (Inde). Puis nous décrivons le dispositif, le protocole expérimental et enfin les résultats de la caractérisation expérimentale.

II.1 Matériau étudié

Comme déjà indiqué, le matériau étudié dans le cadre de cette thèse est une matrice polypropylène (PP) renforcée par des nano plaquettes d'argile. Il s'agit d'un mélange "*non miscible*", c'est-à-dire un mélange en phases séparées. De manière à pouvoir rendre compte de l'impact des nano renforts sur les propriétés du nanocomposite, six classes d'échantillons ont été testées. Il s'agit toujours d'un mélange de PP et de nano plaquettes d'argile mais avec différents taux de renforts : fractions massiques de nano plaquettes de 2%, 3%, 4%, 5%, 6% et 7%.
La matrice est un polypropylène fabriqué par la société Reliance Industries Ltd., la nuance de polypropylène étant du REPOL H020EG dont l'indice de fluidité à l'état fondu (MFI) est de 2g/10min et dont la température de résistance à la déformation sous charge (0.46 MPa) est de 104˚C.

Rappel sur les polypropylènes.
Le polypropylène est un polymère vinylique obtenu par la catalyse organométallique du propylène ($CH_2 - CH - CH_3$) **au travers de la réaction :**



propylène polypropylène

En fonction de l'organisation des groupes $CH3$ **le long de la chaîne principale, trois configurations peuvent être distinguées : isotactique, syndiotactique et atactique. Le polypropylène étant semi-cristallin, il est constitué d'une phase amorphe et d'une phase cristalline.**

Les renforts sont quant à eux fournis par la société Crystal Nanoclay (Inde). Il s'agit de nano plaquettes d'argile de Montmorillonite (MMT) (CRYSNANO 1010), les propriétés de ces plaquettes sont fournies dans le tableau II.1. Elles sont réalisées à partir d'une argile de montmorillonite naturelle modifiée (cf paragraphe I.2.3) par du sel d'ammonium quaternaire.

Cette nuance de nano plaquettes est recommandée par la société Crystal Nanoclay pour le renfort du polypropylène dans le but d'en améliorer ses propriétés mécaniques et ses propriétés de retard au feu.

Propriétés physiques	Valeurs
Couleur	Blanche
Distance interfoliaire	32Å
Masse volumique (ρ_{MMT})	$2.83g/cm^3$
Pureté	98%
Teneur en eau	<2%
perte au feu (%)	40

TABLE *II.1 - Propriétés des nano plaquettes de MMT (CRYSNANO 1010).*

II.2 Élaboration des éprouvettes

Dans le cadre de la collaboration avec l'Indian Institut of Technology (IIT) de Delhi (Inde) et plus particulièrement avec le Professeur Naresh Bhatnagar, les éprouvettes ont été réalisées à l'IIT dans le laboratoire du "Department of Mechanical Engineering".
Le polypropylène (PP) et les nano plaquettes d'argile (MMT) ont été mélangés par extrusion à l'aide d'une extrudeuse à double vis co-rotative (figure II.1). Cette extrudeuse est une machine du type "Haake" mise à disposition par le Central Institute of Plastics Engineering & Technology (CIPET) de Ahmedabad (Inde). Le rapport $\frac{L}{D}$ de la machine est 40, le diamètre des vis est de 16mm et leur vitesse est 280Tr/min. Elle est constituée de dix chambres permettant de faire monter progressivement la température du mélange (PP+MMT) de la zone d'alimentation jusqu'à la sortie. Les températures des différentes chambres sont fournies dans le tableau II.2. En sortie d'extrudeuse, un jonc [5] de nanocomposite est obtenu. Il est ensuite coupé à l'aide d'un "cutter rotatif" de manière à obtenir des granules de nanocomposite.

5. Monobrin de plastique de faible épaisseur.

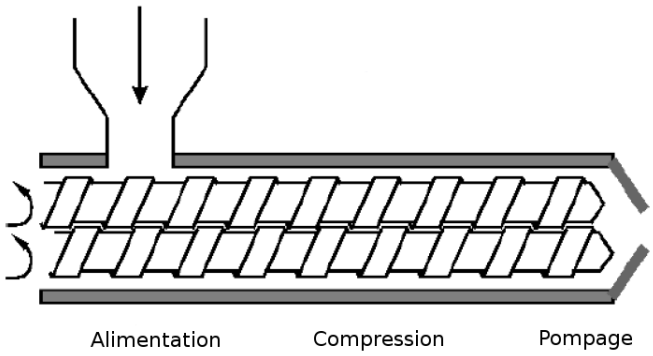


FIGURE *II.1 - Extrudeuse à double vis sans fins.*

Chambre	Alimentation	2	3	4	5	6	7	8	9	Sortie
Température (°C)	120	150	160	165	170	175	180	180	180	170

TABLE *II.2 - Température des différentes chambres de l'extrudeuse (Haake) utilisée.*

Pour obtenir ces granules en sortie d'extrudeuse, à 2kg de polypropylène sont ajoutées différentes fractions massiques de MMT permettant d'obtenir des nanocomposites constitués de 2%, 3%, 4%, 5%, 6% et 7% de MMT en fraction massique. Les éprouvettes de nanocomposite ont alors été obtenues par moulage des granules précédemment réalisés, dans une presse à injecter du type LT-Demag.

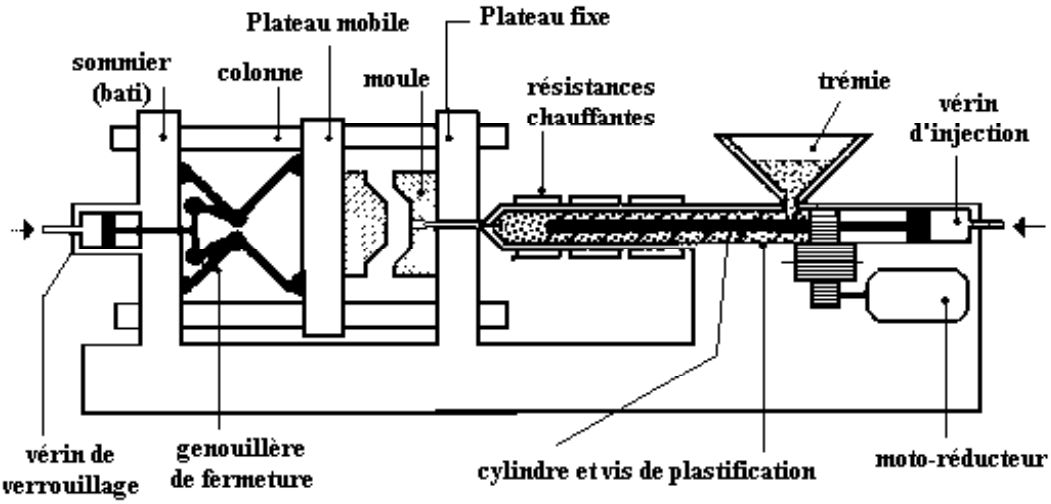
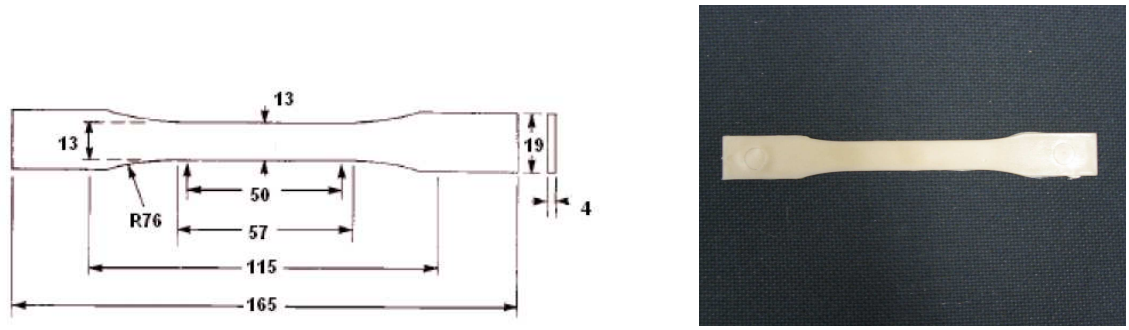


FIGURE *II.2 - Fonctionnement de la presse à injecter.*

La figure II.2 illustre le fonctionnement d'une presse à injecter. Au départ, le plateau mobile vient fermer le moule en se translatant vers le plateau fixe. Ensuite, les granules sont introduits dans la trémie de l'extrudeuse à simple vis de la presse ; dans celle-ci, les granules sont fondus et mélangés dans plusieurs chambres successivement jusqu'à arriver à l'intérieur du moule. Une fois le moule complétement rempli par le nanocomposite, la pression est maintenue de manière à garantir la qualité du moulage. La vitesse d'injection est 100mm/min, la pression d'injection est de 90MPa et celle de maintien de 108MPa. Les températures des différentes chambres de l'extrudeuse sont indiquées dans le tableau II.3.
Les éprouvettes réalisées sont des éprouvettes de traction uniaxiale normalisées (ASTM D638-03 [6] Type I, figure II.3), l'injection ayant été faite dans le sens de sollicitation de l'éprouvette. L'ensemble des éprouvettes sont généralement appelées "éprouvettes de type haltère" en référence à leur forme. Cette géométrie permet d'avoir des déformations homogènes au centre de l'éprouvette et d'éviter aussi la rupture prématurée de celle-ci dans les mors de la machine.

Chambre	Alimentation	2	3	4	Sortie
Température (°C)	40	160	190	210	230

TABLE *II.3 - Température des différentes chambres de l'extrudeuse de la presse (LT-Demag)*



(a) Dimensions (b) Eprouvette PP+MMT

FIGURE *II.3 - Eprouvette de traction ASTM D-638-03.*

La taille des nano particules de MMT a été mesurée à l'aide d'un analyseur de taille Brookhaven 90Plus (figure II.4), mesure effectuée à l'IIT de Delhi. Une pincée de nano plaquettes de MMT a été ajoutée à 50mL d'eau ionisée dans un bécher. Un mélangeur à ultrasons a été utilisé pour disperser les plaquettes dans l'eau. La température a été maintenue légèrement supérieure

6. Équivalente à la norme internationale ISO 527-1.

à la température ambiante afin d'assurer une bonne dispersion des plaquettes. Le mélange de la solution dans le mélangeur à ultrasons a duré 3 heures. La solution a ensuite été filtrée pour éliminer les particules d'argile toujours sous forme d'agrégats, ces particules ayant tendance à rester en fond de solution. Le filtrat obtenu a alors été utilisé pour analyser la taille des nano plaquettes. Le filtrat a été placé dans l'analyseur de taille. Celui-ci dispose d'un laser et d'un capteur. Ce capteur se trouve derrière le filtrat qui est lui-même traversé par le faisceau laser, le capteur étant placé perpendiculairement au faisceau. Le matériau traversé par le laser entraîne une dispersion du faisceau. En raison du mouvement aléatoire des particules contenues dans le filtrat, l'intensité de la dispersion varie dans le temps. Le filtrat a donc été maintenu dans la machine pendant 9 minutes. De plus, plus la particule traversée est grande plus le faisceau sera dispersé. Le dispositif Brookhaven 90Plus analyse cette dispersion du faisceau laser afin de déterminer la taille des nano plaquettes. Ce dispositif permet également de vérifier la qualité du filtrat préparé, celle-ci étant notée sur 10 à partir de la mesure de la polydispersité [7] (distribution de taille d'une population de particules) de l'échantillon. L'échantillon utilisé a une polydispersité de 0,234 soit une qualité de 9,8 (sur 10). Il ressort donc des analyses que les particules de formes ellipsoïdales ont un diamètre principal de 210nm, un diamètre médian de 190nm et une épaisseur de 50nm. Même si cette mesure a été effectuée sur un filtrat contenant des particules avec une faible dispersion de tailles, rien ne garantit l'exfoliation complète des nano plaquettes mesurées. L'épaisseur mesurée peut donc aussi bien être l'épaisseur d'un agrégat de plaquettes que celle d'une plaquette seule.
Il a également été mis en évidence, notamment par la diffraction des rayons x, que les nanocomposites obtenus ont une structure partiellement intercalée et partiellement exfoliée.



FIGURE *II.4 - Analyseur de taille Brookhaven 90Plus.*

7. La polydispersité a une valeur inférieure à 1

II.3 Machine d'essais INSTRON 4302

Cette machine (figure II.5) permet un très grand déplacement de traverse et donne ainsi la possibilité de solliciter les éprouvettes jusqu'à des déformations supérieures à 1000% si nécessaire (dans notre cas les déformations n'atteindront pas ces niveaux). La force est mesurée grâce à une cellule de charge d'une capacité de 1KN. Celle-ci est bien adaptée à nos essais dans la mesure où il n'est pas nécessaire d'appliquer des efforts importants pour déformer des polymères. La machine est pilotée en déplacement avec une vitesse de déformation locale (grâce au dispositif *Apollor*® décrit au paragraphe II.4) constante d'environ $10^{-3}s^{-1}$ permettant de considérer le chargement comme quasi-statique.
Tous les essais ont été réalisés à température ambiante et répétés trois à cinq fois sur des éprouvettes différentes de la même nuance afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.



FIGURE *II.5 - Machine d'essais du type INSTRON 4302.*

II.4 Extensométrie optique

De part la nature généralement grandement déformable des polymères (pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de pour-cents de déformation), l'utilisation d'extensomètres à contact pour la mesure des déformations n'est pas idéal. Le système mis en œuvre est donc un système vidéo de mesure des déformations, de type *Apollor*®.

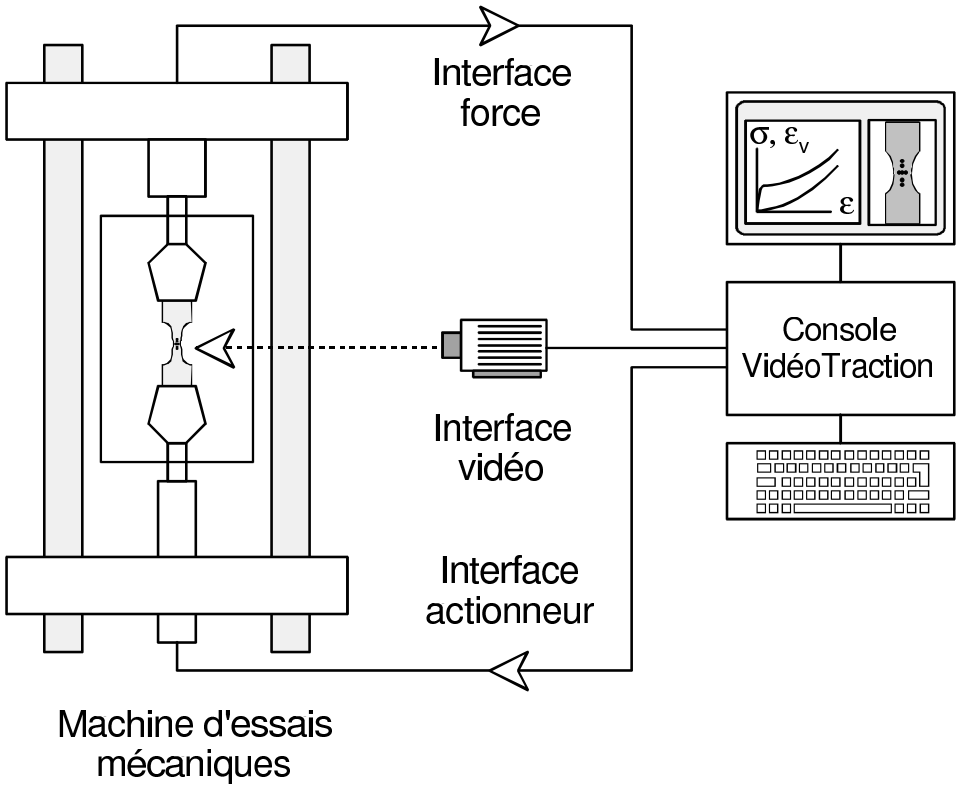
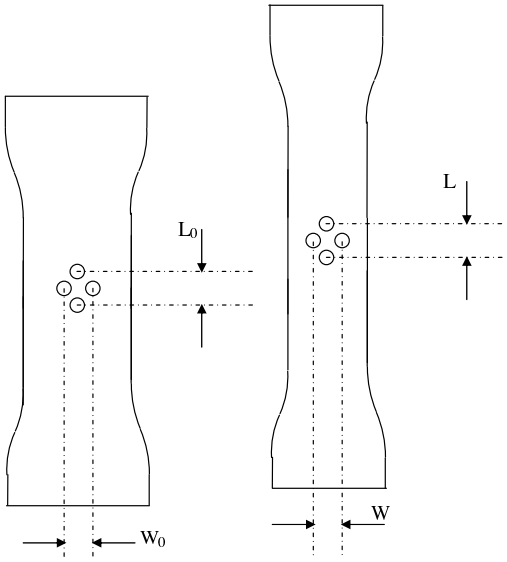


FIGURE *II.6 - Système de vidéotraction Apollor*®.

Le principe de ce système est de focaliser une caméra sur la zone de déformation de l'échantillon au centre de l'éprouvette et d'analyser en temps réel le déplacement de marqueurs réalisés sur l'éprouvette (figure II.7). Ce dispositif expérimental permet, comme illustré sur la figure II.6, de piloter la machine d'essais en contrôlant ses paramètres (vitesse, intensité du déplacement) en fonction de la réponse du matériau. En effet, sans ce dispositif, le pilotage de la machine permettrait juste de déplacer la traverse à vitesse constante et ne générerait donc pas de vitesse de déformation locale constante. *Apollor*® permet, connaissant la déformation locale, de contrôler l'actionneur de la machine d'essais (vérin hydraulique par exemple) et donc de modifier les vitesses de déplacement de traverse de manière à conserver, au cours de l'essai, une vitesse de déformation (locale) constante dans la zone de diamètre minimal. Cette vitesse de déformation vraie constante est possible grâce à l'utilisation d'un générateur de rampe à pente program-

mable piloté par un ordinateur interfacé à la machine d'essai et contrôlant le vérin. L'ordinateur détermine, grâce à l'image fournie par la caméra vidéo, la déformation locale du matériau. La force appliquée à l'éprouvette est mesurée par une cellule de force couplée à un convertisseur analogique-numérique.



(a) avant sollicitation (b) en cours de sollicitation

FIGURE *II.7 - Visualisation de la déformation locale du matériau par quatre marqueurs.*

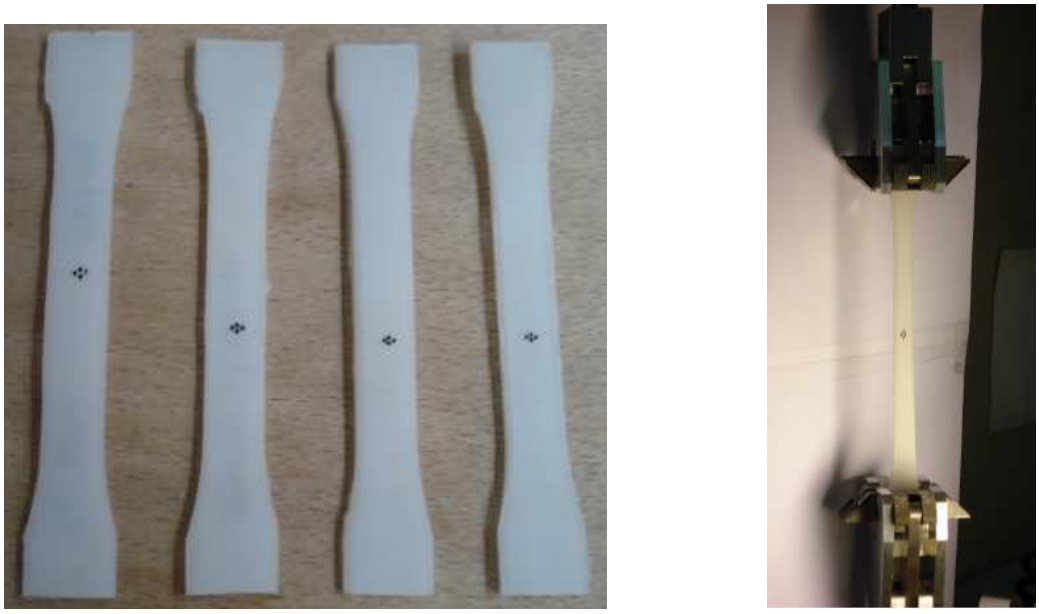
La figure II.7 illustre comment le dispositif *Apollor*® procède pour calculer les déformations longitudinales et transversales vraies grâce aux marqueurs :

$$\lambda_l = 1 + \frac{L - L_0}{L_0} \tag{II.1}$$

$$\lambda_T = 1 + \frac{W - W_0}{W_0} \tag{II.2}$$

II.5 Résultats de la caractérisation expérimentale

En utilisant le protocole expérimental précédemment décrit, le matériau d'étude a été caractérisé sous sollicitation de traction uniaxiale. La figure II.8 montre des éprouvettes portant les marqueurs nécessaires à la mesure des déformations sans contact par vidéo extensométrie ainsi qu'une éprouvette en configuration de sollicitations sur la machine de traction INSTRON4302.



(a) Éprouvettes EPDM/PP avec 4 marqueurs (b) Éprouvette sollicitée

FIGURE *II.8 - Éprouvettes de PP marquées.*

Comme nous l'avons déjà dit, chaque nuance de nanocomposite a fait l'objet de plusieurs essais afin d'évaluer la reproductibilité de l'essai. Les courbes de réponse en traction, qui seront reportées, sont donc le résultat de la moyenne d'environ cinq différents essais. Ces multiples essais permettent d'avoir des écarts types [8] pour l'ensemble des propriétés mécaniques illustrées par la suite.

8. pour les petits nombres d'échantillons, d'après Dixon et al. [Dix57].

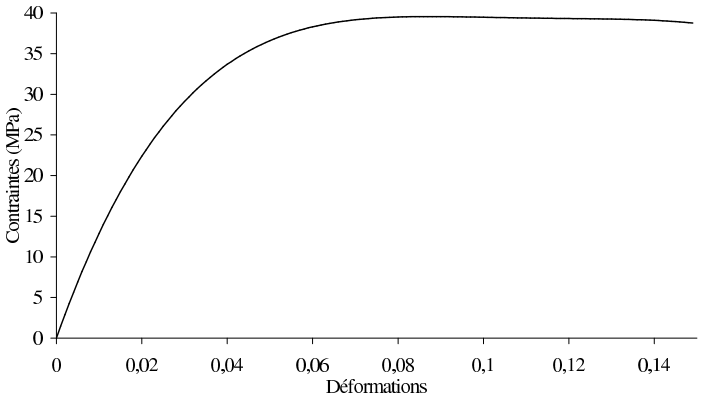


FIGURE *II.9 - Comportement sous sollicitation de traction uniaxiale du polypropylène renforcé par 2% en fraction massique de MMT.*

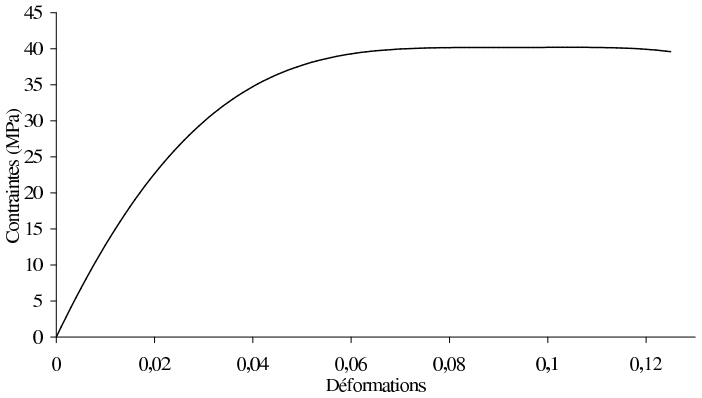


FIGURE *II.10 - Comportement sous sollicitation de traction uniaxiale du polypropylène renforcé par 3% en fraction massique de MMT.*

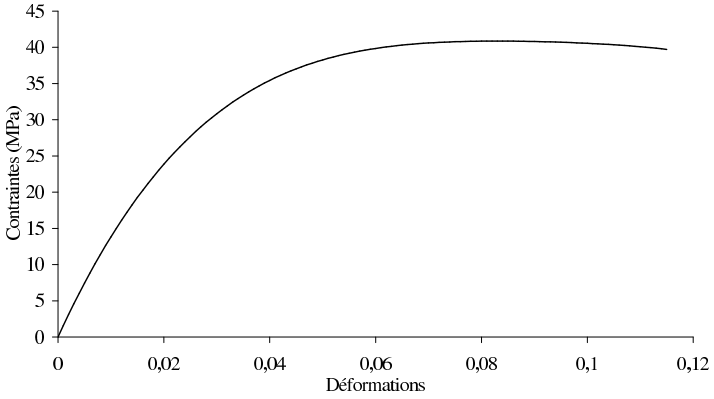


FIGURE *II.11 - Comportement sous sollicitation de traction uniaxiale du polypropylène renforcé par 4% en fraction massique de MMT.*

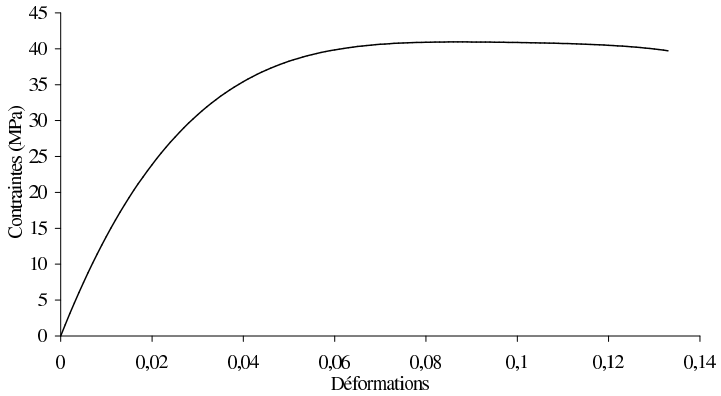


FIGURE *II.12 - Comportement sous sollicitation de traction uniaxiale du polypropylène renforcé par 5% en fraction massique de MMT.*

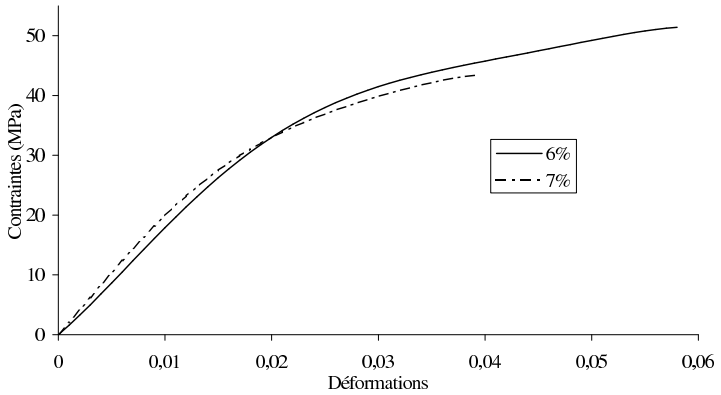


FIGURE *II.13 - Comportement sous sollicitation de traction uniaxiale du polypropylène renforcé par 6% et 7% en fraction massique de MMT.*

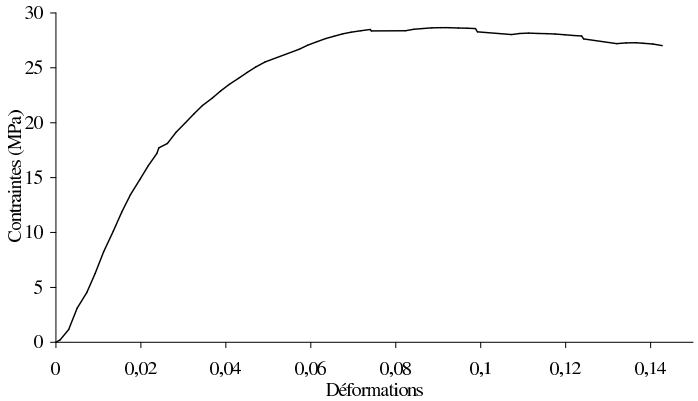


FIGURE *II.14 - Réponse à la sollicitation du polypropylène pur.*

Les courbes des figures II.9 à II.13 illustrent la réponse des différentes nuances de nanocomposites testées en traction uniaxiale. Il peut être souligné que comparativement à la réponse de la matrice pure (Fig. II.14), le nanocomposite a un pallier plastique supérieur à celui de la matrice (1,33 fois plus élevé pour le nanocomposite renforcé par 2%, 3%, 4% et 5%).
De ces courbes (Fig. II.9 à II.13), il est possible de déterminer certaines caractéristiques du comportement mécanique du nanocomposite : module de Young, contrainte seuil, allongement et contrainte à rupture.

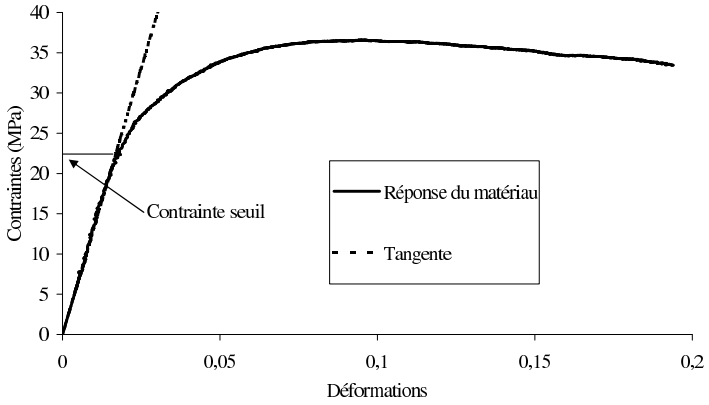


FIGURE *II.15 - Détermination de la contrainte seuil.*

Le module de Young est déterminé à partir de la partie linéaire des courbes de comportement du nanocomposite, il correspond à la pente de la tangente indiquée sur la figure II.15.
La figure II.16 représente la variation du module de Young en fonction de la fraction massique de nano plaquettes. Dans la perspective d'une comparaison avec les prédictions des modèles d'homogénéisation, il est commode de représenter cette variation de module en fonction de la fraction volumique de nano plaquettes. Connaissant les masses volumiques (ρ) du polypropylène (PP) et des nano plaquettes de Montmorillonite (MMT) ($\rho_{PP} = \rho_1 = 1g/cm^3$ et $\rho_{MMT} = \rho_2 = 2.83g/cm^3$), la fraction volumique de nano plaquettes est donnée par $f_2 = 1 - \frac{\rho_2 wt_1}{\rho_2 wt_1 + \rho_1(1-wt_1)}$ où wt_1 et $wt_2 = 1 - wt_1$ sont respectivement les fractions massiques de la matrice et des renforts.
La figure II.17 montre la variation du module de Young du nanocomposite en fonction de la fraction volumique de MMT. Un effet de renforcement significatif des nano plaquettes est très bien observé. En effet, pour des fractions volumiques de renforts très faibles (inférieures à 3%), on observe un module de Young plus de deux fois supérieur à celui de la matrice.
S'agissant de la contrainte seuil, nous considérons qu'elle correspond à la fin de la partie linéaire de la réponse du matériau (cf. figure II.15).

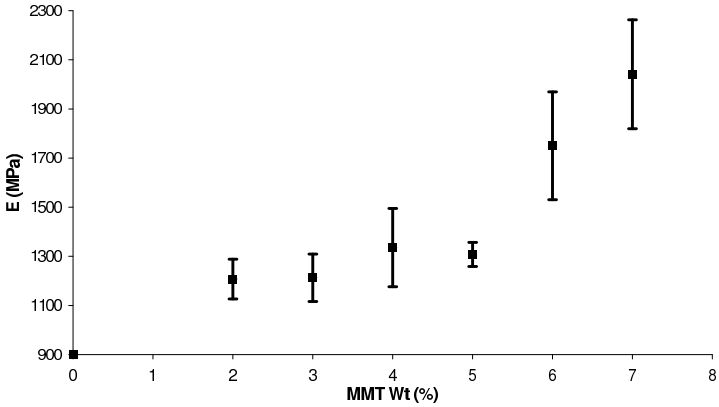


FIGURE *II.16 - Module de Young (E) avec écart type du nanocomposite en fonction de la fraction massique (Wt) de renforts (MMT).*

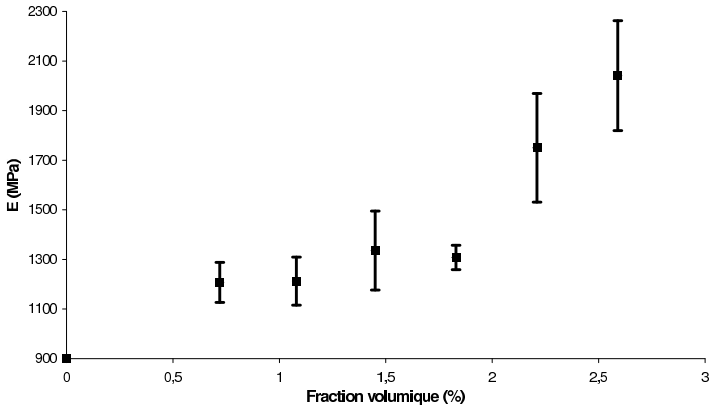


FIGURE *II.17 - Module de Young (E) avec écart type du nanocomposite en fonction de la fraction volumique de renforts.*

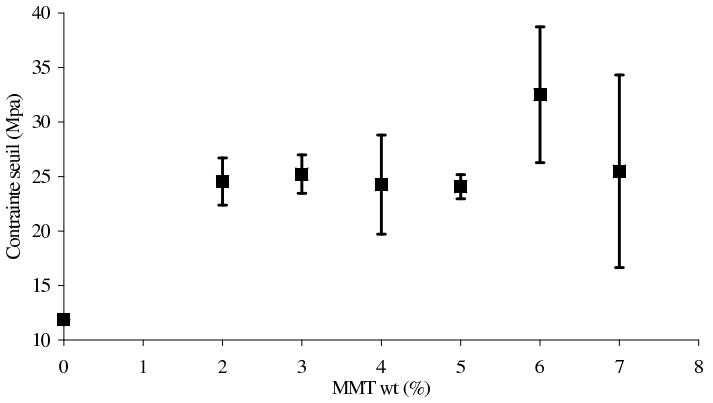


FIGURE *II.18 - Contrainte seuil avec écart type du mélange PP/MMT en fonction de la fraction massique de MMT.*

La figure II.18 indique une augmentation significative de cette contrainte seuil avec la fraction massique de plaquettes (MMT) (environ deux fois plus élevée que pour la matrice). S'agissant de la contrainte à rupture (figure II.19), avec 2%, 3%, 4% et 5% de nano plaquettes, celle-ci est presque constante mais augmente encore d'environ 25% avec 6% et 7% de renforts. Pour ce qui est de l'allongement à rupture (figure II.20), une diminution est observée avec l'augmentation de la fraction massique de renforts, correspondant à une fragilisation du matériau, déjà observé sur d'autres nanocomposites à renforts plaquettaires et matrice PMMA par Lee et al. [Lee96] et matrice PS par Noh et al. [Noh99]. Ces différentes tendances sont probablement dues à des modifications microstructurales (ou éventuellement à l'échelle nanoscopique) ou à de l'endommagement, ces phénomènes étant à priori plus importants entre 5% et 6% de renforts. Afin de pouvoir vérifier cette constatation, il serait opportun de réaliser à l'avenir des analyses de la structure du matériau en fonction du taux de renforts. Ceci permettrait de mieux comprendre les phénomènes affectant les propriétés mécaniques de cette classe de nanocomposites.

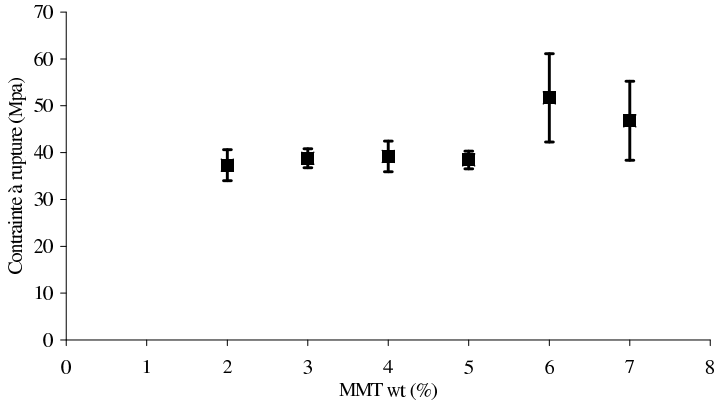


FIGURE *II.19 - Contrainte à rupture avec écart type du mélange PP/MMT en fonction de la fraction massique de MMT.*

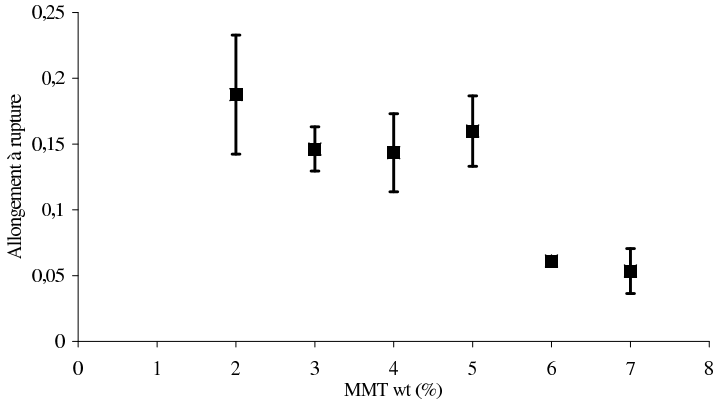


FIGURE *II.20 - Allongement à la rupture avec écart type du mélange PP/MMT en fonction de la fraction massique de MMT.*

II.6 Conclusions

Dans ce chapitre, le matériau d'étude (nanocomposite à matrice polypropylène et renforts plaquettaires) à été présenté de son élaboration jusqu'à sa caractérisation expérimentale. Grâce à un analyseur de taille et à une diffraction aux rayons X, il a été mis en évidence que le matériau a une microstructure du type partiellement intercalée et partiellement exfoliée, les plaquettes ayant une forme ellipsoïdale avec un diamètre principal de 210nm, un diamètre médian de 190nm et une épaisseur de 50nm. Cette structure est la plus courante. Il faut toutefois souligner que même si l'analyse de taille a été faite sur un filtrat de bonne qualité, rien ne garantit l'exfoliation complète des nano plaquettes mesurées. L'épaisseur mesurée peut donc aussi bien être l'épaisseur d'un agrégat de plaquettes que l'épaisseur des plaquettes seules.
Les résultats de la caractérisation mécanique ont permis de mettre en évidence le pouvoir renforçant des nano plaquettes qui, globalement, améliorent significativement les propriétés comparativement à la matrice. Compte tenu des taux de nano plaquettes, cette amélioration est très marquée pour le module de Young et la contrainte seuil. En effet, avec moins de 3% de fraction volumique de MMT, le nanocomposite a un module de Young plus de deux fois supérieur à celui de la matrice et une contrainte seuil presque 2,5 fois plus élevée. Les résultats concernant les contraintes et déformations à la rupture font apparaître de brusques variations de valeur entre 5% et 6% de fraction massique de MMT. La valeur de la contrainte à la rupture du nanocomposite est sensiblement constante pour des taux de renfort compris entre 1% et 5% de fraction massique de MMT et augmente brusquement pour rester également sensiblement constante pour 6% et 7% de fraction massique de MMT. Un saut est également observé sur les résultats de déformation à rupture mais contrairement aux contraintes à rupture, les valeurs de déformation à la rupture chutent entre 5% et 6% de fraction massique de MMT.
Une caractérisation expérimentale sous sollicitations cycliques, ainsi qu'une étude de l'évolution microstructurale du matériau en fonction de la fraction volumique de renforts, permettraient sans doute d'apporter une explication argumentée à ces tendances qui peuvent aussi bien être dues à des phénomènes d'agrégation de plaquettes qu'à de l'endommagement par exemple. Même si aucun signe évident de présence de ces deux phénomènes n'a été rencontré au cours de notre étude.

Chapitre III

Modélisation du comportement mécanique du nanocomposite à renforts plaquettaires

Sommaire

III.1 Principes de l'homogénéisation linéaire des milieux à microstructure aléatoire 50

III.2 Schémas d'homogénéisation linéaire et comparaison à des données expérimentales 52

III.2.1 Prédictions du modèle de Mori-Tanaka dans le cas des nanocomposites à renforts particulaires 53

III.2.2 Cas du nanocomposite à renforts plaquettaires étudié au chapitre II . . 57

III.2.3 Borne de Ponte Castañeda et Willis (PCW) [Pon95] 58

III.2.4 Borne PCW : approximation d'inclusions rigides sphéroïdales 59

III.2.5 Comparaison entre les prédictions de la borne PCW et les données expérimentales 60

III.2.6 Mise en œuvre de la borne PCW dans le cas d'inclusions ellipsoïdales . 64

III.2.7 Comparaison entre données expérimentales et modélisations considérant les plaquettes comme des disques rigides. 65

III.3 Modélisation micromécanique du comportement non linéaire du nanocomposite 66

III.3.1 Méthodologie de la modélisation 67

III.3.2 Comportement local des phases 68

III.3.3 Mise en œuvre numérique 69

III.4 Confrontations de la modélisation non linéaire aux données expérimentales 71

III.5 Conclusions 76

Ce chapitre vise à modéliser le comportement mécanique de différents matériaux nanocomposites, certaines données provenant de données bibliographiques, les autres étant issues des caractérisations effectuées au chapitre II. La modélisation du comportement, aussi bien en régime élastique linéaire que pour le comportement non linéaire, sera basée sur des méthodes d'homogénéisation des milieux à microstructures aléatoires. Nous présenterons d'abord le principe des techniques d'homogénéisation linéaire puis nous décrirons les différents modèles mis en œuvre. Ceux-ci sont des approches à double échelle. Ainsi, ils font de manière simplifiée la transition entre l'échelle nanoscopique des renforts et l'échelle macroscopique de l'échantillon. Ces modèles seront confrontés à des données expérimentales issues de la bibliographie et à celles observées pour le matériau (PP+MMT) principalement étudié dans le cadre de cette thèse (chapitre II). S'agissant du comportement non linéaire, on adopte la méthode incrémentale de Hill [Hil65] (ayant fait ces preuves pour des composites classiques) au contexte des milieux à renforts nanoscopiques plaquettaires. Les résultats des simulations du comportement non linéaire seront également confrontés aux données expérimentales issues du chapitre II ainsi qu'aux résultats expérimentaux de Gloaguen et al. [Glo01] sur un matériau relativement proche (cf. annexe B.4).

III.1 Principes de l'homogénéisation linéaire des milieux à microstructure aléatoire

Le but des approches par changement d'échelles est d'établir un lien entre le comportement macroscopique des matériaux et leur état microstructural, en passant de l'échelle des hétérogénéités à l'échelle macroscopique. En fonction du type de matériaux étudiés et en particulier de leur microstructure, il existe deux grandes voies de modélisation :

- *homogénéisation périodique* :
  La microstructure est décrite par la répétition périodique d'une cellule de base connue. Ce type de modélisation nécessite généralement l'emploi de développements asymptotiques (voir les travaux de Benssousan et al. [Ben78] ainsi que ceux de Sanchez-Palencia et Sanchez-Hubert [San92], [San78]). La mise en œuvre des méthodes d'homogénéisation périodique requiert souvent des calculs numériques sur une cellule de base.

- *micromécanique des milieux à microstructure aléatoire* :
  Ces méthodes d'homogénéisation, dites approches par champs moyens, nécessitent trois séries d'opérations qui sont la représentation, la localisation et l'homogénéisation (voir les ouvrages de Bornert et al. [Bor01a] [Bor01b]). L'étape de localisation, permettant de relier les grandeurs mécaniques locales et macroscopiques, est particulièrement essentielle pour la formulation de ces méthodes.

Dans le cadre de notre travail, les matériaux étudiés ont une microstructure (il s'agit d'ailleurs plutôt d'une "nanostructure") à priori complètement aléatoire, seuls les outils dédiés aux micro-

structures aléatoires apparaissent adéquats pour leur analyse.
Les méthodes d'homogénéisation par champs moyens nécessitent la considération d'un volume élémentaire représentatif (V.E.R.) Ω du matériau hétérogène, de volume $|\Omega|$ et de frontière $\partial\Omega$ (cf. Fig. III.1). La taille des hétérogénéités "d" (dans notre cas les nano plaquettes d'argile de MMT de forme assimilable si nécessaire à un sphéroïde de 200nm et 50nm de longueur suivant l'axe principal et l'axe secondaire) est suffisamment faible par rapport à celle du V.E.R. "l" (environ la taille de l'échantillon) pour que la moyenne sur ce volume ait un sens. Ceci se traduit pour le matériau par d << l. La taille du V.E.R. doit également être très petite devant celle des structures L, que l'on est amené à étudier. Les conditions d << l << L sont dénommées conditions de séparation d'échelles et se trouvent bien vérifiées dans le contexte de cette étude.

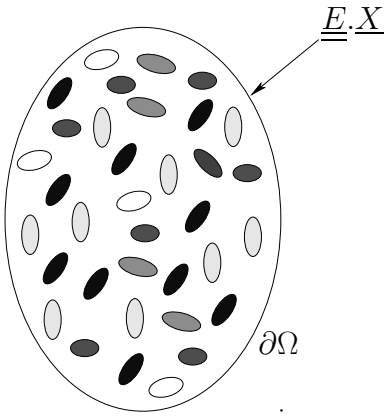


FIGURE *III.1 - Volume Élémentaire Représentatif*

Ces conditions de séparation d'échelles étant vérifiées, l'étape de représentation doit être précisée par la description des propriétés mécaniques et géométriques des constituants (phases) du milieu hétérogène : caractéristiques mécaniques, formes, distributions spatiales, orientations et fractions volumiques (concentrations) des constituants.
Pour l'étape de localisation, il est possible d'adopter des conditions de contrainte ou de déformation homogène au bord du V.E.R.. Nous exposerons le principe des méthodes pour les conditions de déformation homogène au bord. Le lecteur intéressé par un exposé plus complet pourra se référer à Zaoui [Zao00], Bornert et al. [Bor01a] [Bor01b] et Dormieux et al. [Dor06].
$\underline{\underline{E}}$ étant la déformation macroscopique, la condition de déformation homogène au bord se traduit par le champ de déplacement suivant :

$$\underline{\xi}(\underline{x}) = \underline{\underline{E}}.\underline{x} \ (\forall \underline{x} \in \partial\Omega). \tag{III.1}$$

Il peut être montrer que la moyenne du champ de déformation microscopique dans le V.E.R. est égale à la déformation macroscopique $\underline{\underline{E}}$:

$$\langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle_\Omega = \underline{\underline{E}} \tag{III.2}$$

où $\langle . \rangle_\Omega = \frac{1}{|\Omega|} \int_\Omega .d\Omega$ désigne la moyenne volumique dans le V.E.R.. Sauf nécessité, on omettra Ω dans l'écriture de cette prise de moyenne pour alléger la notation.
Toutes les phases du matériau hétérogéne considéré étant à ce stade élastique linéaire, on introduit un tenseur de localisation des déformations $\mathbb{A}$, tel que :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{x}) = \mathbb{A}(\underline{x}) : \underline{\underline{E}} \tag{III.3}$$

avec, en raison de (III.2), $\langle \mathbb{A} \rangle = \mathbb{I}$ c'est à dire l'identité d'ordre quatre définie par : $\mathbb{I}_{ijkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})$, δ étant le symbole de Kronecker.
En combinant la relation de localisation (III.3), la loi de comportement local des constituants et en prenant la moyenne spatiale, on aboutit au résultat classique :

$$\underline{\underline{\Sigma}} = \mathbb{C}^{hom} : \underline{\underline{E}} \text{ avec } \mathbb{C}^{hom} = \langle \mathbb{C} : \underline{\underline{A}} \rangle \tag{III.4}$$

$\mathbb{C}^{hom}$ représente le tenseur d'élasticité homogénéisé définissant la loi de comportement élastique macroscopique du matériau hétérogène considéré. Si le matériau est constitué de N phases clairement différenciées, il suffit de connaître $\mathbb{A}_r$ sur chaque phase r, le comportement étant donné par :

$$\mathbb{C}^{hom} = \sum_{r=0}^{N} f_r \mathbb{C}_r : \mathbb{A}_r \tag{III.5}$$

où f_r est la fraction volumique de la phase r.
L'expression (III.5) peut également s'écrire sous la forme :

$$\mathbb{C}^{hom} = \mathbb{C}_0 + \sum_{r=1}^{N} f_r(\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0) : \mathbb{A}_r \tag{III.6}$$

où $\mathbb{C}_0$ est le tenseur d'élasticité de la matrice.
La détermination des tenseurs de localisation est classiquement réalisée en s'appuyant sur la solution d'Eshelby du problème de l'inclusion équivalente [Esh57].

III.2 Schémas d'homogénéisation linéaire et comparaison à des données expérimentales

Cette section est consacrée à l'évaluation de la pertinence de deux schémas d'homogénéisation linéaire pour la prédiction des propriétés effectives des nanocomposites. Il s'agit du modèle de Mori-Tanaka [Mor73] et de la borne de Ponte Castañeda et Willis [Pon95]. Classiquement utilisé pour la modélisation du comportement macroscopique élastique linéaire des composites à morphologie matrice-inclusion, le schéma de Mori-Tanaka a cependant montré ses limites dans le cas des nanocomposites à renforts plaquettaires (voir Fornes et al. [For03]). Outre la prise en compte de la forme des renforts comme dans le modèle de Mori-Tanaka, la borne de Ponte Castañeda et Willis est en mesure d'incorporer la distribution spatiale des renforts au sein de la

matrice. Ces deux schémas permettent, en s'appuyant sur la solution de l'inclusion équivalente d'Eshelby, la détermination d'un tenseur d'élasticité macroscopique $\mathbb{C}^{hom}$. Pour le modèle de Mori-Tanaka, la moyenne des déformations locales dans une phase r est donnée par $\varepsilon^r = \mathbb{A}_r : \underline{\underline{E}}$, avec $\mathbb{A}_r$ la moyenne du tenseur de localisation des déformations dans la phase r :

$$\mathbb{A}_r = [\mathbb{I} + \mathbb{P}^0_{I_r} : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0)]^{-1} : [\sum_{r=0}^{N} f_r(\mathbb{I} + \mathbb{P}^0_{I_r} : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0))^{-1}]^{-1} \tag{III.7}$$

où $\mathbb{P}^0_{I_r}$ représente le tenseur de Hill, relié au tenseur d'Eshelby $\mathbb{S}^0_{I_r}$ par la relation $\mathbb{S}^0_{I_r} = \mathbb{P}^0_{I_r} : \mathbb{C}_0$. Il s'ensuit l'expression suivante pour le tenseur d'élasticité homogénéisé :

$$\begin{aligned} &\mathbb{C}^{MT} = \mathbb{C}_0 + \textstyle\sum_{r=1}^{N} f_r(\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0) : \\ &(\mathbb{I} + \mathbb{P}^0_{I_r} : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0))^{-1} : \left\{\textstyle\sum_{r=1}^{N} f_r(\mathbb{I} + \mathbb{P}^0_{I_r} : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0))^{-1}\right\}^{-1} \end{aligned} \tag{III.8}$$

III.2.1 Prédictions du modèle de Mori-Tanaka dans le cas des nanocomposites à renforts particulaires

On se propose à présent de confronter les prédictions du modèle de Mori-Tanaka [Mor73] à des données expérimentales sur des nanocomposites.

Ils existent de nombreuses données expérimentales bibliographiques de nanocomposites à renforts particulaires (de forme sphériques), dont certaines ont déjà été mentionnées au chapitre I. Il s'agit des résultats des travaux de Reynaud et al. [Rey01], de Liu et al. [Liu09], de Chabert [Cha02] et de Vassiliou et al. [Vas08]. Les prédictions du schéma de Mori-Tanaka sont également comparées aux résultats de caractérisation expérimentale du nanocomposite (renforcé par des nano plaquettes d'argile de MMT) testé dans cette thèse.

Reynaud et al. [Rey01] étudient le comportement mécanique d'un polyamide 6 (PA6) renforcé par des nano particules de silice. Ces auteurs ont reporté l'évolution du module de Young du nanocomposite en fonction de la fraction massique de renforts pour différentes tailles de nano particules (les diamètres considérés sont : $12nm$, $25nm$ et $50nm$). Il convient de rappeler ici que la taille des renforts n'est nullement prise en compte par les modèles d'homogénéisations classiques. La matrice PA6 a un module de Young $E_m = 2,67GPa$, un coefficient de Poisson $\nu_m = 0,3$ (d'après Shaterzadeh [Sha97]) et une masse volumique $\rho_m = 1,23g/cm^3$ (d'après Tol [Tol05a]). Tandis que les renforts ont, d'après Boutaleb et al. [Tol05b], un module de Young $E_i = 88,7GPa$, un coefficient de Poisson $\nu_i = 0,23$ et une masse volumique $\rho_i = 2,65g/cm^3$.

Liu et al. [Liu09] ont quant à eux caractérisé un composite à matrice métallique et renforts nano particulaires. La matrice est un aluminium dont le module de Young est $E_m = 91,8GPa$ et le coefficient de Poisson vaut $\nu_m = 0,33$ (d'après Khan et Muliana [Kha09]). Les renforts sont des nano particules de nitrure d'aluminium (AlN) d'un diamètre de $70nm$, leur module de Young valant $E_i = 345GPa$ (d'après Geiger et Jackson [Gei89]) et leur coefficient de Poisson $\nu_i = 0,297$

(d'après Sherwin et Drummond[She91]).

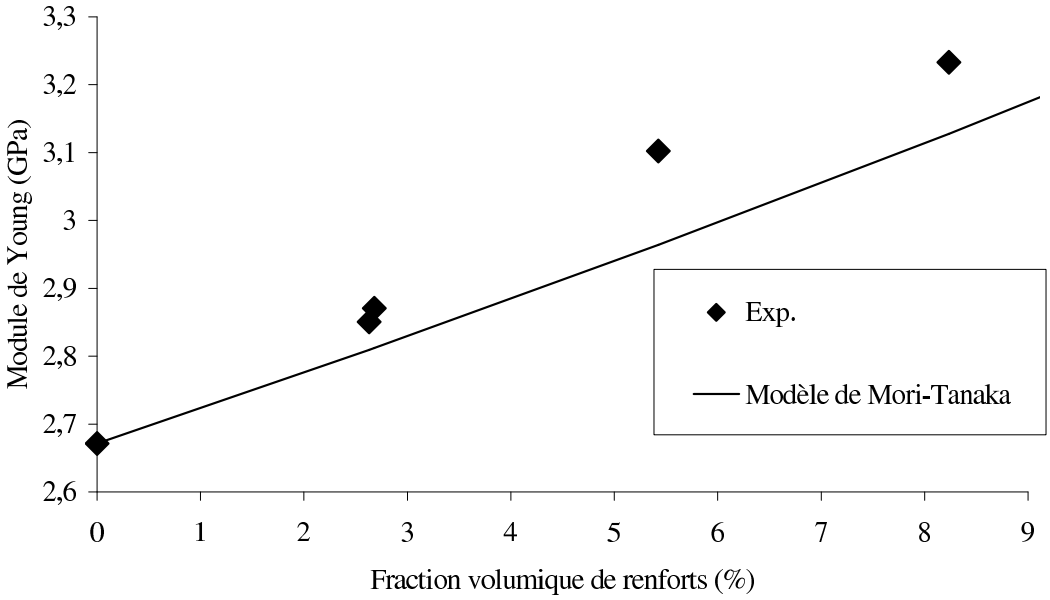


FIGURE *III.2 - Evolution du module de Young d'un PA6 renforcé pas des nano particules de silice : confrontation entre données expérimentales (d'après Reynaud et al. [Rey01]) et estimation de Mori-Tanaka [Mor73].*

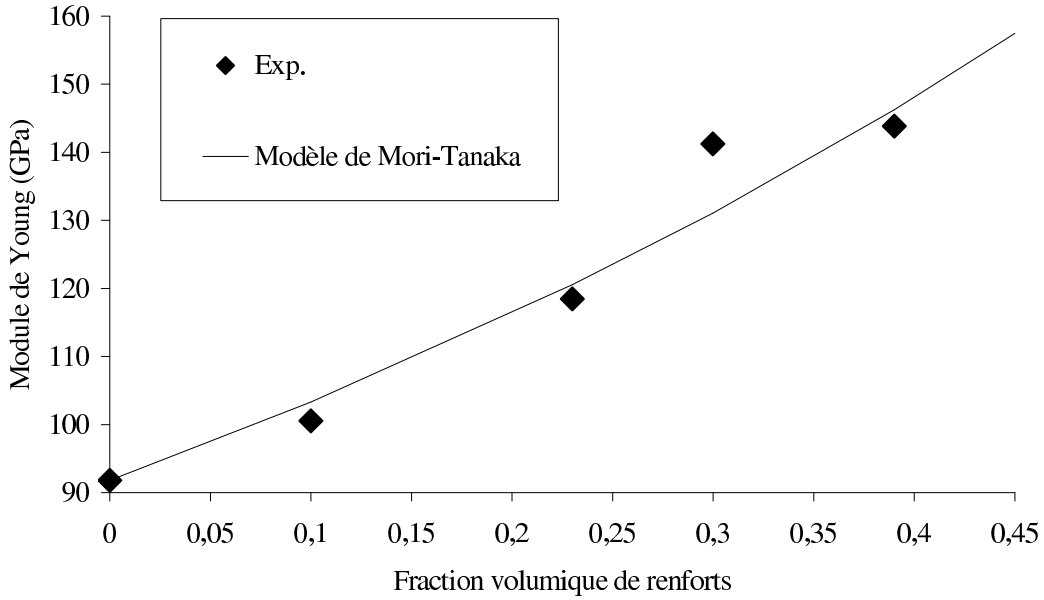


FIGURE *III.3 - Confrontation entre données expérimentales (d'après Liu et al. [Liu09]) et prédictions du modèle de Mori-Tanaka [Mor73] pour une matrice Al renforcée par des nano particules de AlN.*

Les figures III.2 et III.3 illustrent les résultats prédits par le modèle de Mori-Tanaka (équation (III.8)) pour le module de Young de ces matériaux. Une relative bonne adéquation entre les données expérimentales et les estimations peut être notée. Ces bonnes prédictions sont un peu surprenantes puisque, comme nous l'avons précédemment mentionné, aucun effet de taille n'est pris en compte par le modèle de Mori-Tanaka. Elles semblent suggérer un effet de taille peu marqué dans le cas présent de ces nanocomposites à renforts particulaires. De manière plus générale, cette conclusion doit être nuancée, car sur d'autres nanocomposites à renforts particulaires, l'estimation de Mori-Tanaka s'est avèré incapable de prédire l'évolution de module de Young. Les données expérimentales considérées pour illustrer ce propos sont celles de Vassiliou et al. [Vas08] et de Chabert [Cha02].
Le matériau étudié par Vassiliou et al. est un polypropylène renforcé par des nano particules de carbone ; le module de Young de la matrice est $E_m = 1113MPa$, son coefficient de Poisson est considéré égal à $\nu_m = 0,4$ (d'après le fabriquant Reliance) et sa masse volumique égale à $\rho_m = 1g/cm^3$. Les renforts, d'un diamètre de 2 à 3nm peuvent être considérés rigides (d'après Jha et al. [Jha08]) ; leur masse volumique étant $\rho_i = 1,76g/cm^3$ (d'après Zhao et al. [Zha85]).

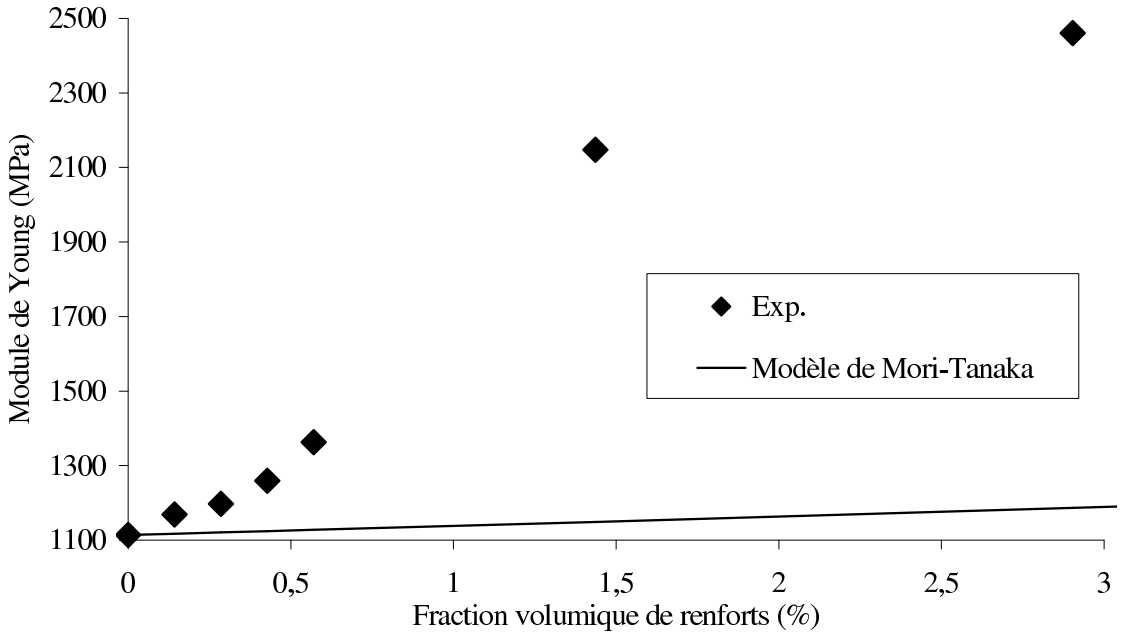


FIGURE *III.4 - Confrontation entre données expérimentales (d'après Vassiliou et al. [Vas08]) et prédictions du modèle de Mori-Tanaka pour une matrice polypropylène renforcée par des nano particules de carbone.*

La figure III.4 montre bien cette incapacité du modèle de Mori-Tanaka à rendre compte du comportement de ce matériau pour lequel le pouvoir renforçant des nano particules est particulièrement marqué, le module de Young avec 3% de renforts étant plus de deux fois supérieur à

celui de la matrice.
S'agissant des travaux de Chabert [Cha02], dans sa thèse, ils concernent le comportement mécanique d'un polymère, du P(S-ABu), renforcé par des nanocharges de silice. De ses essais menés jusqu'à rupture pour différentes fractions volumiques de renforts, on peut déduire la variation du module de Young en fonction de la fraction volumique de renforts. Chabert a considéré que les renforts sont rigides, le module de Young de la matrice étant déduit de la courbe à rupture ($E_m = 23,5GPa$) et le coefficient de Poisson vallant $\nu_m = 0,32$. Les nano particules ont un diamètre de $100nm$. La figure III.5 montre une assez bonne prédiction du module de Young par le modèle de Mori-Tanaka pour une fraction volumique de 25% de renforts. Cependant, pour 45% de renforts, l'estimation est très éloignée des données expérimentales correspondantes, le module de Young du nanocomposite étant plus de 13 fois supérieur à celui de la matrice.

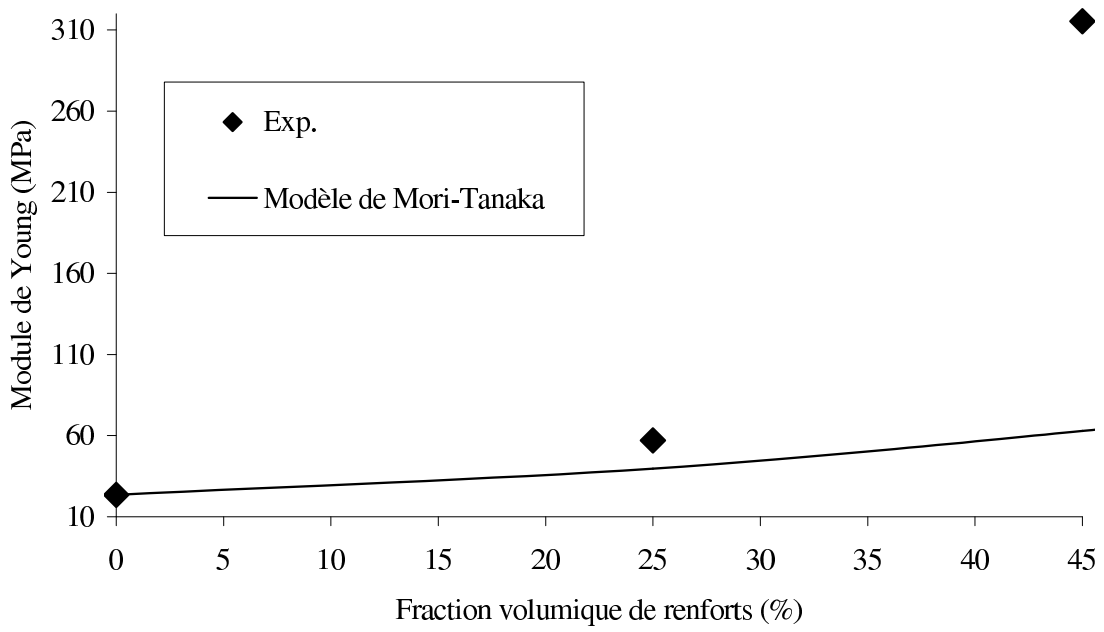


FIGURE *III.5 - Comparaison entre les données expérimentales d'un P(S-ABu) renforcé par des nano particules de silice (d'après Chabert [Cha02]) et les prédictions du modèle de Mori-Tanaka.*

Il convient de noter que les matériaux étudiés par Vassiliou et al. [Vas08] sont renforcés par des nano particules beaucoup plus petites (2 à 3nm de diamètre) que dans le cas des études menées par Reynaud et al. [Rey01] (12 à 50nm de diamètre), Liu et al. [Liu09] (70nm de diamètre) et Chabert et al. [Cha02](100nm de diamètre).
Les résultats des modélisations montrent bien l'incapacité du schéma de Mori-Tanaka à prédire le comportement des nanocomposites à renforts de très petits tailles pour lesquels un effet de taille des nano charges semble bien marqué.

On notera que dans l'étude de Chabert [Cha02], il s'agit de fractions volumiques un peu élevées pour des nanocomposites, de plus les matériaux sont caractérisés à la température de transition vitreuse, température à laquelle les propriétés physiques du matériau sont fortement modifiées.

III.2.2 Cas du nanocomposite à renforts plaquettaires étudié au chapitre II

La campagne d'essais présentée dans le chapitre II a permis d'illustrer la variation du module de Young d'un polypropylène renforcé par des nano plaquettes d'argile de montmorillonite (MMT), avec la fraction volumique de plaquettes. Comme il a été précisé au chapitre II, le module de Young de la matrice vaut $E_m = 900MPa$, son coefficient de Poisson $\nu_m = 0,4$ (d'après le fabriquant Reliance). On rappelle que les renforts sont des nano plaquettes de MMT de forme ellipsoïdale ayant un diamètre principal de 210nm, un diamètre médian de 190nm et une épaisseur de 50nm. Ces dimensions permettent d'assimiler les plaquettes à des sphéroïdes aplatis d'une longueur de 200nm dans le plan de révolution et d'une longueur de 50nm suivant l'axe de révolution (soit un rapport d'aspect $\omega_i = \frac{50}{200} = 0,25$). De plus ces sphéroïdes sont rigides (voir Fornes et al. [For03]).

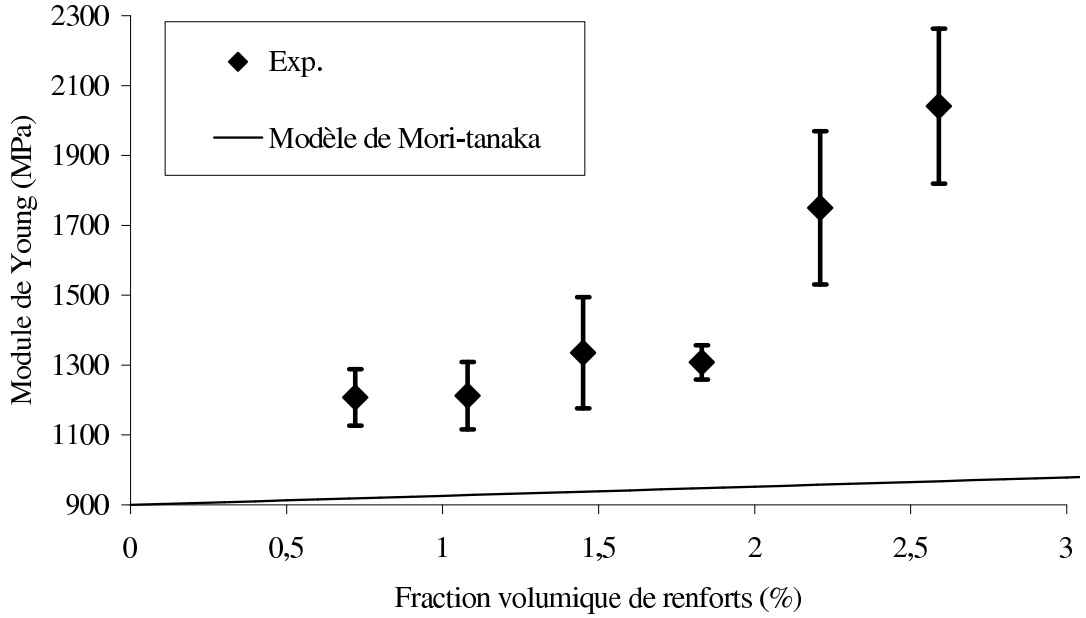


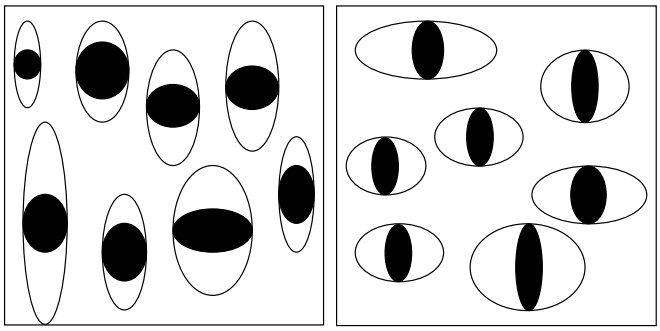
FIGURE *III.6 - Comparaison entre les données expérimentales d'un polypropylène renforcé par des nano plaquettes d'argile de MMT (d'après Cauvin et al. [Cau07]) et les prédiction du modèle de Mori-Tanaka.*

La figure III.6, qui correspond à la comparaison entre les prédictions du modèle de Mori-Tanaka et les données expérimentales, indique que, dans le cas de ce nanocomposite à renforts

plaquettaires, ce modèle ne rend pas du tout compte du pouvoir renforçant des nano plaquettes sur le polypropylène. Ce résultat est en conformité avec ce qu'avait déjà observé par Fornes et al. [For03] sur un nylon 6 renforcé par des nano plaquettes.
Ces conclusions sur le matériau testé dans cette thèse nous ont incité à la mise en œuvre de la borne de Ponte Castañeda et Willis [Pon95], réputée appropriée pour des matériaux à inclusions de faibles rapports d'aspect (exple : les fissures).

III.2.3 Borne de Ponte Castañeda et Willis (PCW) [Pon95]

Développée par P. Ponte Castañeda et J. R. Willis [Pon95], cette borne, de type Hashin Shtrikman, a la particularité de prendre en compte, en plus de leur forme, la distribution spatiale des inclusions. Dans l'expression correspondant à cette borne, sont introduites deux fonctions indépendantes, l'une associée à la forme des inclusions et l'autre à leur distribution spatiale, comme illustré sur la figure III.7.



(a) (b)

FIGURE *III.7 - Microstructure avec fonction de forme et de distribution spatiale distincte : (a) distribution spatial allongée, (b) distribution spatiale aplatie.*

A partir des développements de Willis ([Wil78], [Wil77]) sur l'approche variationnelle de Hashin-Shtrikman, Ponte Castañeda et Willis [Pon95] établissent l'expression suivante pour le tenseur d'élasticité macroscopique $\mathbb{C}^{hom}$ d'un composite à N familles d'inclusions :

$$\mathbb{C}^{hom} = \mathbb{C}^{(0)} + [\mathbb{I} - \sum_{r=1}^{N} c^{(r)}\mathbb{T}^{(r)}\mathbb{P}_d]^{-1}[\sum_{r=1}^{N} c^{(r)}\mathbb{T}^{(r)}] \tag{III.9}$$

avec :

$$\mathbb{T}^{(r)} = [\Big(\mathbb{C}^{(r)} - \mathbb{C}^{(0)}\Big)^{-1} + \mathbb{P}_i^{(r)}]^{-1} \tag{III.10}$$

où le tenseur d'ordre quatre $\mathbb{P}_i^{(j)}$ est le tenseur de Hill associé à la forme des inclusions de la famille j considérée, tandis que $\mathbb{P}_d$ est celui associé à la distribution spatiale de ces inclusions, celle-ci étant la même pour toutes les familles d'inclusions.

Cette borne de Ponte Castañeda et Willis (PCW) peut s'interpréter comme une estimation, avec pour les N familles d'inclusions (voir [Pon02]) le tenseur de localisation des déformations :

$$\begin{array}{l}\mathbb{A}^{(r)} = \left\{\mathbb{I} + \mathbb{P}_i^{(r)} : (\mathbb{L}^{(r)} - \mathbb{L}^{(0)})\right\}^{-1} : \\ \left\{f_{(0)}\mathbb{I} + \sum_{j=1}^{N} f_{(j)} \left[\mathbb{I} + (\mathbb{P}_i^{(j)} - \mathbb{P}_d)(\mathbb{L}^{(j)} - \mathbb{L}^{(0)})\right] : \left[\mathbb{I} + \mathbb{P}_i^{(j)} : (\mathbb{L}^{(j)} - \mathbb{L}^{(0)})\right]^{-1}\right\}^{-1}\end{array} \tag{III.11}$$

et pour la matrice :

$$\mathbb{A}^0 = \frac{1}{f_{(0)}} \left(\mathbb{I} - \sum_{r=1}^{N} f_{(r)}\mathbb{A}^{(r)}\right) \tag{III.12}$$

Ponte Castañeda et Willis ont montré que pour préserver le statut de borne de (III.9), la densité d'inclusion α, précisée ci-après, doit rester inférieure à 100%. Pour des fonctions de distribution spatiale et de forme sphéroïdale de rapport d'aspect respectivement ω_d et ω_i (correspondant à un sphéroïde applati pour $\omega_i < 1$ et allongé pour $\omega_i > 1$) si $\omega_d > \omega_i$, α s'écrit :

$$\alpha = (\frac{\omega_i}{\omega_d})^2 f \tag{III.13}$$

et si $\omega_d < \omega_i$:

$$\alpha = (\frac{\omega_d}{\omega_i}) f \tag{III.14}$$

Notons que les schémas classiques de Mori-Tanaka et d'Eshelby (schéma dilué) peuvent se déduire comme des cas particuliers de la borne développée par Ponte Castañeda et Willis (PCW). En effet, l'estimation de Mori-Tanaka correspond au cas où la distribution spatiale des inclusions et leur forme peuvent être caractérisées par une même fonction, $\mathbb{P}_d = \mathbb{P}_i^{(j)}$. De même, si on néglige dans la borne de PCW les effets de la distribution spatiale ($\mathbb{P}_d = 0$), on retrouve le schéma dilué.

III.2.4 Borne PCW : approximation d'inclusions rigides sphéroïdales

Pour simplifier le problème et utiliser directement les modélisations développées par Ponte Castañeda et Willis [Pon95], les plaquettes sont assimilées à des sphéroïdes aplatis d'une longueur de 200nm suivant l'axe principal et d'une longueur de 50nm suivant l'axe secondaire (soit un rapport d'aspect $\omega_i = \frac{50}{200} = 0,25$), comme indiqué et mis en œuvre précédemment dans les sections III.1 et III.2.2. Les plaquettes sont supposées aléatoirement orientées. La détermination du tenseur de raideur homogénéisé $\mathbb{C}^{hom}$ nécessite ainsi la prise d'une moyenne sur toutes les orientations. Cette hypothèse conduit à un tenseur de raideur isotrope $\mathbb{C}^{hom}$:

$$\mathbb{C}^{hom} = 3K^{hom}\mathbb{J} + 2G^{hom}\mathbb{K} \tag{III.15}$$

Dans (III.15), dont on peut déduire le module de Young $\mathbb{E}^{hom}$, $\mathbb{J} = \frac{1}{3}\underline{\underline{1}} \otimes \underline{\underline{1}}$ et $\mathbb{K} = \mathbb{I} - \mathbb{J}$; $\underline{\underline{1}}$ étant l'identité d'ordre deux et $\mathbb{I}$ le tenseur identité d'ordre quatre symétrique.

K^{hom} et G^{hom} sont respectivement les modules de compressibilité et de cisaillement effectifs. Les plaquettes étant également considérées rigides, pour une famille d'inclusions (III.9) prend la forme :

$$\mathbb{C}^{hom'} = \mathbb{C}^{(0)} + \frac{1 - f_{(0)}}{f_{(0)}} \mathbb{P}^{-1} \tag{III.16}$$

$$\text{où : } \mathbb{P} = \frac{1}{f_{(0)}} (\mathbb{P}_i - (1 - f_{(0)}) \mathbb{P}_d) \tag{III.17}$$

$\mathbb{C}^{hom'}$ jouit des propriétés de symétries isotropes transverses et peut être exprimé en fonction de 6 tenseurs d'ordre quatre ($\mathbb{E}^1$, $\mathbb{E}^2$, $\mathbb{E}^3$, $\mathbb{E}^4$, $\mathbb{E}^5$ et $\mathbb{E}^6$) dépendant de la normale $\underline{n}$ à la plaquette. L'algèbre correspondant à l'utilisation de ces tenseurs est celle introduite par Walpole [wal69] :

$$\mathbb{C}^{hom'} = (2k, n, 2m, 2p, l, l') \tag{III.18}$$

$$\mathbb{C}^{hom'} = 2k\mathbb{E}_1 + l\mathbb{E}_1 + l'\mathbb{E}_1 + n\mathbb{E}_1 + 2m\mathbb{E}_1 + 2p\mathbb{E}_1 \tag{III.19}$$

k, l, l', n, m et p sont les modules isotropes transverses et les 6 tenseurs $\mathbb{E}^1$, $\mathbb{E}^2$, $\mathbb{E}^3$, $\mathbb{E}^4$, $\mathbb{E}^5$, $\mathbb{E}^6$ sont définis par :

$$\mathbb{E}^1 = \frac{1}{2} \underline{\underline{1}}_T \otimes \underline{\underline{1}}_T \; ; \; \mathbb{E}^2 = \underline{n} \otimes \underline{n} \otimes \underline{n} \otimes \underline{n} \tag{III.20}$$

$$\mathbb{E}^3 = \underline{\underline{1}}_T \,\overline{\otimes}\, \underline{\underline{1}}_T - \frac{1}{2} \underline{\underline{1}}_T \otimes \underline{\underline{1}}_T \; ; \; \mathbb{E}^4 = \underline{n} \otimes \underline{n} \,\overline{\otimes}\, \underline{\underline{1}}_T + \underline{\underline{1}}_T \,\overline{\otimes}\, \underline{n} \otimes \underline{n} \tag{III.21}$$

$$\mathbb{E}^5 = \underline{n} \otimes \underline{n} \otimes \underline{\underline{1}}_T \; ; \; \mathbb{E}^6 = \underline{\underline{1}}_T \otimes \underline{n} \otimes \underline{n} \tag{III.22}$$

où $\underline{\underline{1}}_T$ est l'identité tangentielle définie en fonction de la normale $\underline{n}$ à la surface considérée :

$$\underline{\underline{1}}_T = \underline{\underline{1}} - \underline{n} \otimes \underline{n} \tag{III.23}$$

Remarque : Il est évident que dans le cas d'inclusions sphériques (renforts particulaires) distribuées de manière aléatoire au sein de la matrice, la borne de Ponte Castañeda et Willis se réduit au modèle de Mori-Tanaka déjà étudié en III.2.2. La borne de Ponte Castañeda et Willis ne sera donc mise en œuvre que dans le cas des nanocomposites à renforts plaquettaires.

III.2.5 Comparaison entre les prédictions de la borne PCW et les données expérimentales

Dans cette sous section, nous illustrons les résultats des prédictions du module de Young du nanocomposite (polypropylène renforcé par des nano plaquettes d'argile) caractérisé expérimentalement dans le chapitre II. Rappelons que les caractéristiques élastiques de la matrice sont un module de Young $E = 900MPa$ et un coefficient de Poisson $\nu = 0.4$. Les nano plaquettes de MMT (voir Fornes et al. [For03] : E = 178GPa et $\nu = 0.2$) sont rigides comparativement à la

matrice, elles sont donc ici supposées élastiques rigides. Rappelons également que pour être en adéquation avec le comportement macroscopique isotrope du nanocomposite étudié, il a été supposé que les renforts plaquettaires sont aléatoirement orientées et que leur distribution spatiale est sphérique. Ces hypothèses structurales sont en accord avec la structure, à petite échelle, des nanocomposites partiellement intercalés et partiellement exfoliés. Enfin, il convient de noter que, dans le cas d'une distribution spatiale sphérique, le tenseur de Hill $\mathbb{P}_d$ est celui classiquement associé à une sphère.

Sous cet ensemble de conditions, les modules élastiques macroscopiques (voir (III.15)) sont obtenus après une prise de moyenne sur toutes les orientations d'un tenseur isotrope transverse ((III.18)). On obtient (cf. [Pon95]), les modules de compressibilité et de cisaillement suivant :

$$K^{hom'} = \frac{1}{9}(4k + n + 2(l + l')) \tag{III.24}$$

$$G^{hom'} = \frac{1}{15}(k + n + 6(m + p) - l - l') \tag{III.25}$$

qui constituent des bornes inférieures des modules effectifs de compressibilité et de cisaillement, sous réserve que la densité d'inclusions α définie en (III.14) reste inférieure à 1.

k, l, l', n, m et p sont les modules issus de (III.18), leurs expressions étant :

$$k = K^{(0)} + \frac{1}{3}G^{(0)} + \frac{1}{2}\frac{f_{(1)}(P_{i_2} - f_{(1)}P_{d_2})}{(P_{i_1} - f_{(1)}P_{d_1})(P_{i_2} - f_{(1)}P_{d_2}) - 2(P_{i_5} - f_{(1)}P_{d_5})(P_{i_6} - f_{(1)}P_{d_6})} \tag{III.26}$$

$$n = K^{(0)} + \frac{4}{3}G^{(0)} + \frac{f_{(1)}(P_{i_1} - f_{(1)}P_{d_1})}{(P_{i_1} - f_{(1)}P_{d_1})(P_{i_2} - f_{(1)}P_{d_2}) - 2(P_{i_5} - f_{(1)}P_{d_5})(P_{i_6} - f_{(1)}P_{d_6})} \tag{III.27}$$

$$m = G^{(0)} + \frac{1}{2}\frac{f_{(1)}}{P_{i_3} - f_{(1)}P_{d_3}} \tag{III.28}$$

$$p = G^{(0)} + \frac{1}{2}\frac{f_{(1)}}{P_{i_4} - f_{(1)}P_{d_4}} \tag{III.29}$$

$$l = K^{(0)} - \frac{2}{3}G^{(0)} - \frac{f_{(1)}(P_{i_5} - f_{(1)}P_{d_5})}{(P_{i_1} - f_{(1)}P_{d_1})(P_{i_2} - f_{(1)}P_{d_2}) - 2(P_{i_5} - f_{(1)}P_{d_5})(P_{i_6} - f_{(1)}P_{d_6})} \tag{III.30}$$

$$l' = K^{(0)} - \frac{2}{3}G^{(0)} - \frac{f_{(1)}(P_{i_6} - f_{(1)}P_{d_6})}{(P_{i_1} - f_{(1)}P_{d_1})(P_{i_2} - f_{(1)}P_{d_2}) - 2(P_{i_5} - f_{(1)}P_{d_5})(P_{i_6} - f_{(1)}P_{d_6})} \tag{III.31}$$

où $K^{(0)}$ et $G^{(0)}$ sont, respectivement les modules de compressibilité et de cisaillement de la matrice. Les termes P_{i_1} à P_{i_6} et P_{d_1} à P_{d_6} sont les composantes dans la base de Walpole [wal69] des tenseurs de Hill associés, respectivement, à la forme ($\mathbb{P}_i$) et à la distribution spatiale ($\mathbb{P}_d$) des renforts. Rappelons que pour la distribution spatiale, on se réfère à l'expression du tenseur de Hill d'une sphère plongée dans une matrice isotrope telle que :

$$P_1 = \frac{2}{9}\frac{\alpha}{K^{(0)}} + \frac{1}{6}\frac{\beta}{G^{(0)}}\,;\; P_2 = \frac{\alpha}{9K^{(0)}} + \frac{\beta}{3G^{(0)}} \tag{III.32}$$

$$P_3 = \frac{\beta}{2G^{(0)}}\,;\; P_4 = \frac{\beta}{2G^{(0)}} \tag{III.33}$$

$$P_5 = \frac{\alpha}{9K^{(0)}} - \frac{\beta}{6G^{(0)}} \; ; \; P_6 = \frac{\alpha}{9K^{(0)}} - \frac{\beta}{6G^{(0)}} \tag{III.34}$$

$$\text{où : } \alpha = \frac{3K^{(0)}}{3K^{(0)} + 4G^{(0)}} \text{ et } \beta = \frac{6(K^{(0)} + 2G^{(0)})}{5(3K^{(0)} + 4G^{(0)})} \tag{III.35}$$

Pour les composantes de $\mathbb{P}_i$, dans le cas d'un sphéroïde, l'expression du tenseur de Hill a été trouvée dans Ponte Castañeda et Willis [Pon95] :

$$P_1 = 2\frac{(7h - 2\omega^2 - 4\omega^2 h)G^{(0)} + 3(h - 2\omega^2 + 2\omega^2 h)K^{(0)}}{8(1-\omega^2)G^{(0)}(4G^{(0)} + 3K^{(0)})} \tag{III.36}$$

$$P_2 = \frac{(6 - 5h - 8\omega^2 + 8\omega^2 h)G^{(0)} + 3(h - 2\omega^2 + 2\omega^2 h)K^{(0)}}{2(1-\omega^2)G^{(0)}(4G^{(0)} + 3K^{(0)})} \tag{III.37}$$

$$P_3 = 2\frac{(15h - 2\omega^2 - 12\omega^2 h)G^{(0)} + 3(3h - 2\omega^2)K^{(0)}}{16(1-\omega^2)G^{(0)}(4G^{(0)} + 3K^{(0)})} \tag{III.38}$$

$$P_4 = 2\frac{2(4 - 3h - 2\omega^2)G^{(0)} + 3(2 - 3h + 2\omega^2 - 3\omega^2 h)K^{(0)}}{8(1-\omega^2)G^{(0)}(4G^{(0)} + 3K^{(0)})} \tag{III.39}$$

$$P_5 = \frac{(G^{(0)} + 3K^{(0)})(2\omega^2 - h - 2\omega^2 h)}{4(1-\omega^2)G^{(0)}(4G^{(0)} + 3K^{(0)})} \tag{III.40}$$

$$P_6 = \frac{(G^{(0)} + 3K^{(0)})(2\omega^2 - h - 2\omega^2 h)}{4(1-\omega^2)G^{(0)}(4G^{(0)} + 3K^{(0)})} \tag{III.41}$$

où h est la fonction suivante du rapport d'aspect ω :

– pour un sphéroïde aplati ($\omega < 1$)

$$h = \frac{\omega[arccos(\omega) - \omega\sqrt{1-\omega^2}]}{(1-\omega^2)^{\frac{3}{2}}} \tag{III.42}$$

– pour un sphéroïde allongé ($\omega > 1$)

$$h = \frac{\omega[\omega\sqrt{\omega^2 - 1} - arccosh(\omega)]}{(\omega^2 - 1)^{\frac{3}{2}}} \tag{III.43}$$

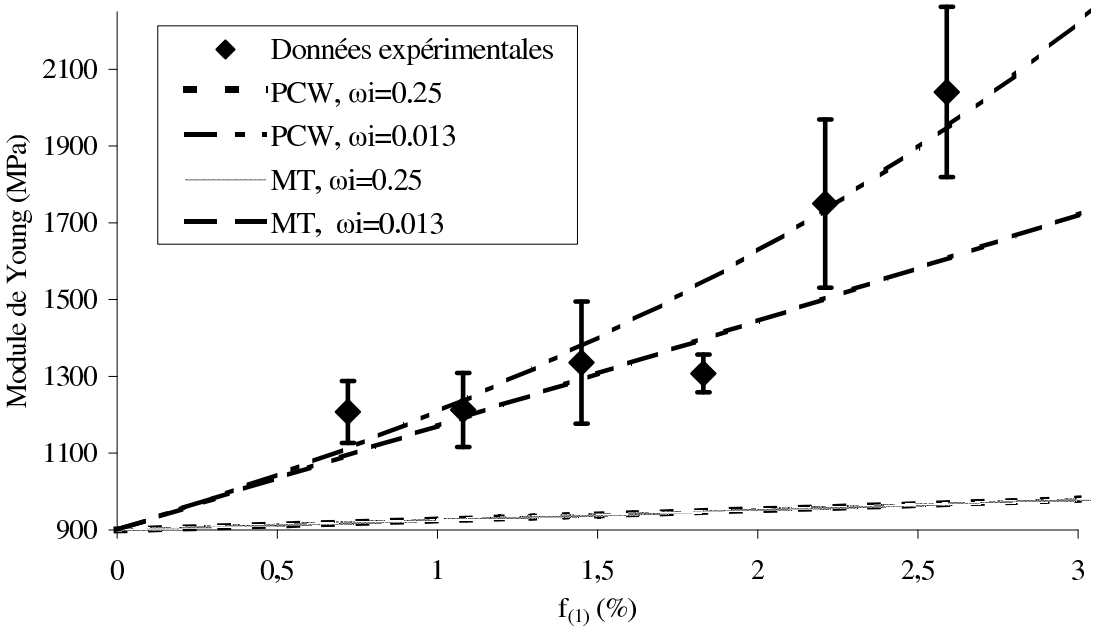


FIGURE *III.8 - Comparaison entre les données expérimentales du chapitre II et les prédictions des modèles de Ponte Castañeda et Willis (PCW) et de Mori-Tanaka (MT) pour des renforts sphéroïdaux rigides de rapport d'aspect* $\frac{50}{200} = 0.25$ *et 0.013, orientés de manière aléatoire.*

La figure III.8 illustre les résultats de simulations concernant le module de Young. Il apparaît qu'en considérant des sphéroïdes aplatis de rapport d'aspect $\omega_i = \frac{50}{200} = 0.25$, la borne de Ponte Castañeda et Willis (PCW) prévoit un faible effet des renforts sur la variation de module de Young du même ordre que les prédictions du modèle de Mori-Tanaka (MT). Ce résultat montre clairement qu'aucun des modèles considérés ici ne reproduit de manière significative les données expérimentales. Cependant rappelons que la mesure des dimensions des plaquettes d'argiles n'est pas maîtrisée, en raison de leur taille nanoscopique. Il est probable que l'épaisseur de plaquette mesurée soit en fait celle d'un agrégat dans lequel de la matrice vient s'intercaler et donc n'est pas rigoureusement l'épaisseur d'une plaquette.

Dans un premier temps, nous investiguons l'effet d'une modification d'épaisseur dans les dimensions du sphéroïde considéré (donc du rapport d'aspect ω_i) sur la prédiction du module de Young. Il résulte des simulations réalisées que le rapport d'aspect $\omega_i = 0.013$ (soit une épaisseur de 2,6nm) permet d'obtenir une bonne adéquation entre les données expérimentales et le modèle de Ponte Castañeda et Willis, alors que le schéma de Mori-Tanaka sous-estime toujours l'effet des nano plaquettes sur les propriétés effectives du nanocomposite. Il convient toutefois de souligner que les résultats fournis par le modèle PCW pour les modules de compressibilité K^{hom} et de cisaillement G^{hom} du composite préservent leur statut de borne dans un domaine de validité dépendant de la fraction volumique et de la forme des plaquettes ainsi que de leur distribution spatiale. Ainsi, en considérant des plaquettes de rapport d'aspect $\omega_i = 0.013$ ayant une distribu-

tion spatiale sphérique, ces deux modules de compressibilité et de cisaillement et donc également le module de Young E^{hom} ne sont rigoureusement des bornes inférieures que pour des fractions volumiques inférieures à $1,3\%$ (voir equation (III.13)). Au delà de $f_{(1)} = 1,3\%$, les résultats de simulations du modèle de PCW ne constituent qu'une estimation des propriétés macroscopiques du nanocomposite.

III.2.6 Mise en œuvre de la borne PCW dans le cas d'inclusions ellipsoïdales

Dans les simulations précédentes et de manière à pouvoir utiliser les résultats de Ponte Castañeda et Willis [Pon95], la géométrie des plaquettes a été approximée par un sphéroïde aplati. L'objectif de ce paragraphe est de vérifier la validité de cette hypothèse en considérant des inclusions ellipsoïdales (leurs dimensions réelles étant celles indiquées dans le paragraphe III.2.2).
Dans le cas d'inclusions ellipsoïdales de même forme, orientées aléatoirement au sein de la matrice et avec une distribution spatiale sphérique, (III.9) devient :

$$\mathbb{L}^{hom} = \mathbb{C}^{(0)} + (1 - f_{(0)})[\mathbb{I} - (1 - f_{(0)})\,\{\mathbb{T}\} : \mathbb{P}_d]^{-1} : \{\mathbb{T}\} \tag{III.44}$$

où $\{.\}$ indique une moyenne sur toutes les orientations.
La considération d'inclusions ellipsoïdales dans des modélisations micromécaniques nécessite la détermination de tenseurs $\mathbb{P}_i$ orthotropes (à la place de tenseurs isotropes transverses). Ces tenseurs étant bien connus pour ce type de forme d'inclusions plongées dans une matrice isotrope (voir l'ouvrage de Mura [Mur87]), il est judicieux, dans la perspective d'évaluer des moyennes sur toutes les orientations, d'introduire les angles d'Euler ψ, θ et φ. La matrice de passage $\mathbf{R}(\psi, \theta, \varphi)$ liant les coordonnées globales et les angles d'Euler se présente sous la forme :

$$\mathbf{R}(\psi,\theta,\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\cos\theta\sin\psi & \cos\varphi\sin\psi + \sin\varphi\cos\theta\cos\psi & \sin\varphi\sin\theta \\ -\sin\varphi\cos\psi - \cos\varphi\cos\theta\sin\psi & -\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\theta\cos\psi & \cos\varphi\sin\theta \\ \sin\theta\sin\psi & -\sin\theta\cos\psi & \cos\theta \end{pmatrix} \tag{III.45}$$

On rappelle que si on note T'_{nuvw} les composantes d'un tenseur d'ordre quatre $\mathbb{T}$ dans la base (locale) des angles d'Euler, les composantes de ce tenseur dans la base globale sont données par :

$$T_{ijkl} = R_{in}R_{ju}R_{kv}R_{lw}T'_{nuvw} \tag{III.46}$$

dont on peut déduire la moyenne sur toutes les orientation de $\mathbb{T}$:

$$\{T\}_{ijkl} = \frac{1}{8\pi^2}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} R_{in}R_{ju}R_{kv}R_{lw}T'_{nuvw}\sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\psi \tag{III.47}$$

Suite aux résultats de mesure expérimentale (chapitre II), la géométrie des plaquettes est supposée ellipsoïdale avec un diamètre principale de 210nm, un diamètre médian de 190nm et une

épaisseur de 50nm. On observe, sur la figure III.9, que les résultats de simulation en considérant des inclusions sphéroïdales ou des inclusions ellipsoïdales sont quasi identiques. De plus, les prédictions obtenues avec des ellipsoïdes ayant une épaisseur de 2,6nm sont en adéquation avec celles obtenues avec des sphéroïdes de rapport d'aspect $\omega_i = 0.013$ et donc également en adéquation avec les données expérimentales.

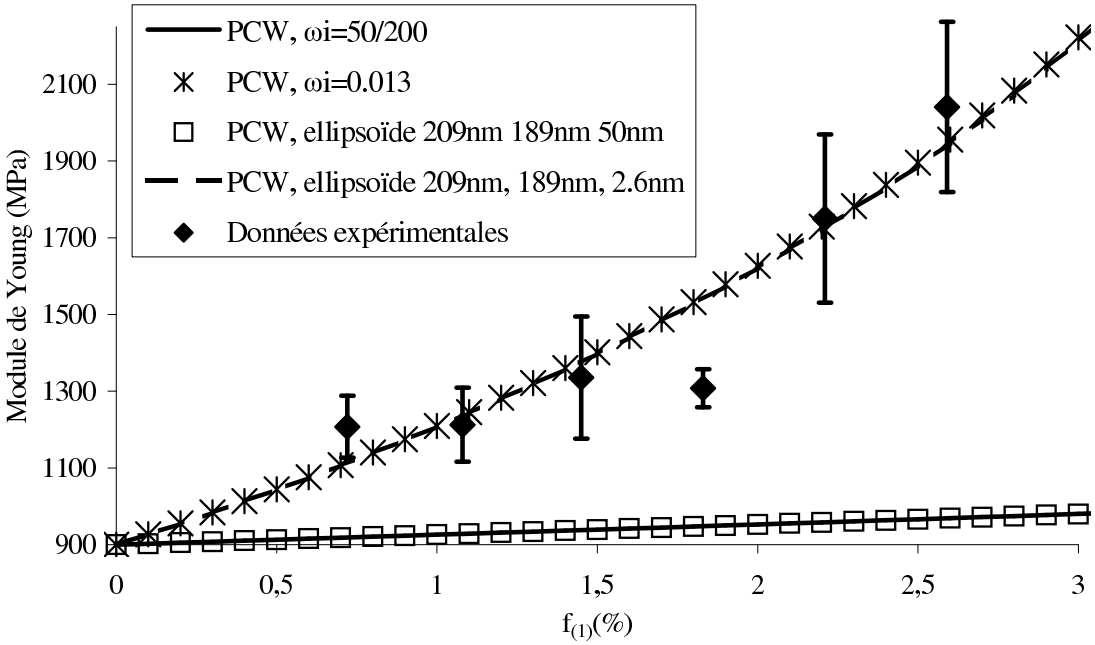


FIGURE *III.9 - Comparaison entre les prédictions de la borne de Ponte Castañeda et Willis pour des inclusions ellipsoïdales et des inclusions sphéroïdales (plaquettes orientées de manière aléatoire).*

III.2.7 Comparaison entre données expérimentales et modélisations considérant les plaquettes comme des disques rigides.

Dans le but de simplifier encore davantage les inclusions ellipsoïdales, qui comme nous venons de le montrer peuvent être supposées sphéroïdales, nous proposons dans ce paragraphe de considérer que les plaquettes sont des disques rigides.
Dans le cas de disques (sphéroïdes aplatis de rapport d'aspect $\omega_i \longrightarrow 0$) rigides orientés de manière aléatoire dans la matrice, les modules élastiques effectifs K^{hom} et G^{hom}, déduits de (III.9), s'écrivent :

$$\frac{K^{hom}}{K^{(0)}} = 1 + \frac{48\alpha(1-\nu_{(0)})(1-2\nu_{(0)})}{(1+\nu_{(0)})\left[9\pi(3-4\nu_{(0)}) - 16\alpha(1-2\nu_{(0)})\right]} \tag{III.48}$$

$$\frac{G^{hom}}{G^{(0)}} = 1 + \frac{120\alpha(1-\nu_{(0)})(43-56\nu_{(0)})}{225\pi(7-8\nu_{(0)})(3-4\nu_{(0)}) - 16\alpha(4-5\nu_{(0)})(43-56\nu_{(0)})} \tag{III.49}$$

avec, pour une distribution spatiale sphérique ($\omega_d = 1$) des disques de rapport d'aspect ω_i :

$$\alpha = \frac{f_{(1)}}{\omega_i} \tag{III.50}$$

K^{hom}, $K^{(0)}$, G^{hom} et $G^{(0)}$ sont respectivement les modules de compressibilité et de cisaillement du composite et de la matrice ; $\nu_{(0)}$ est le coefficient de Poisson de la matrice.
Comme dans [Pon95], α est utilisé en tant que densité de disques à la place de la densité communément utilisée $\epsilon = \frac{3\alpha}{4\pi}$, introduite par Budiansky et O'Connell [Bud76]. La raison de ce choix est que la valeur maximale admissible de α est l00 %, ce qui correspond au début du chevauchement des inclusions.
Pour comparer les résultats de modélisation aux données expérimentales, les modules de Young obtenus lors des essais de traction uniaxiale ont été tracés en fonction de la densité de disques α. Dans le paragraphe III.2.5, il a été montré qu'assimiler les inclusions à des sphéroïdes de rapport d'aspect $\omega_i = 0,013$ permet de prévoir les variations de module de Young du nanocomposite à matrice PP renforcée par des nano plaquettes de MMT. Il apparaît sur la figure III.10 que les prédictions basées sur l'hypothèse de disques rigides et de rapport d'aspect $\omega_i = 0,013$ constituent une bonne approximation pour la prédiction de l'élasticité macroscopique. Ces bons résultats de simulation, mettant en œuvre des rapports d'aspects différents de ceux initialement considérés, soulignent la nécessité de disposer de mesures fiables des dimensions des nano plaquettes. Cela permettrait d'aboutir à une évaluation complète de la pertinance de la borne de Ponte Castañeda et Willis.

III.3 Modélisation micromécanique du comportement non linéaire du nanocomposite

La méthode mise en œuvre pour modéliser le comportement non linéaire du nanocomposite à renforts plaquettaires étudiés est celle proposée par Hill [Hil65] et récemment utilisée par plusieurs auteurs pour d'autres types de matériaux (Doghri et Ouaar [Dog03], Chaboche et Kanouté [Cha05] et Abou-Chakra Guery et al. [Abo08]). Ce choix est principalement motivé par la simplicité de la méthode qui consiste à linéariser de manière incrémentale le problème d'homogénéisation non linéaire et à s'appuyer alors sur les estimations issues de l'homogénéisation linéaire pour estimer le comportement non linéaire. La "linéarisation" proposée s'appuie sur la notion de "matériau linéaire de comparaison" introduite par Hill. La procédure incrémentale correspondante nécessite l'utilisation d'opérateurs tangents, qui permettent une description en vitesse des lois constitutives des r phases en présence :

$$\dot{\underline{\underline{\sigma}}}(\underline{x}) = \mathbb{L}_t^{(r)}(\underline{x}) : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}(\underline{x}) \tag{III.51}$$

où $\underline{x}$ est le vecteur position, $\dot{\underline{\underline{\sigma}}}$ le taux de contrainte local, $\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}$ le taux de déformation local et $\mathbb{L}_t^{(r)}(\underline{x})$ l'opérateur tangent moyen de chaque phase r.

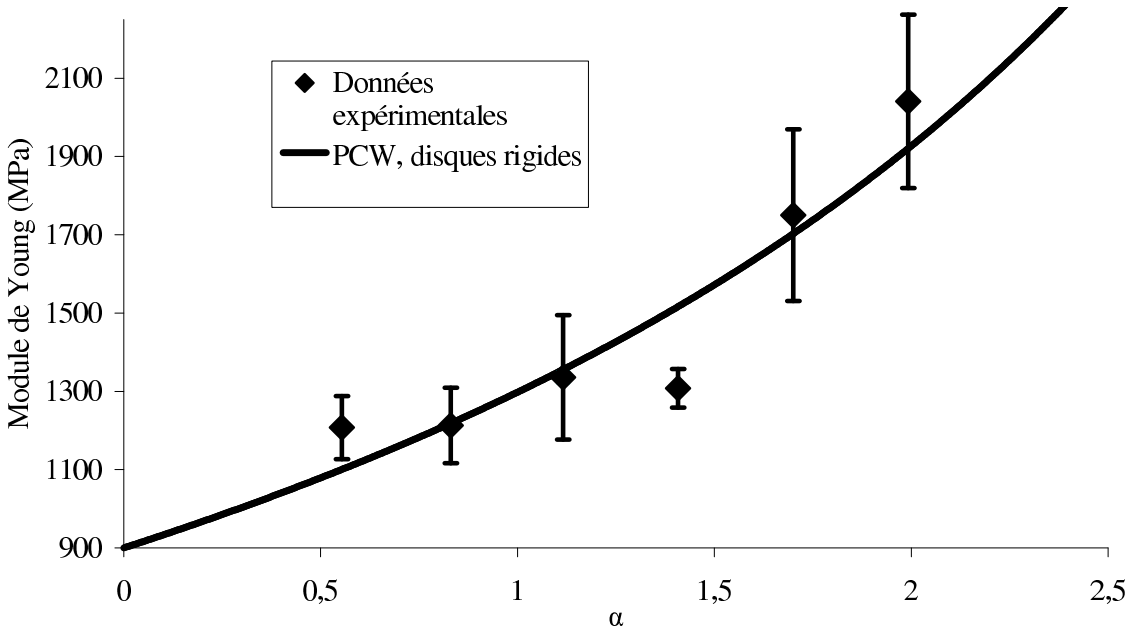


FIGURE *III.10 - Confrontation entre les données expérimentales et les prédictions de la borne de Ponte Castañeda et Willis (PCW) dans le cas de disques rigides.*

Le principe de la méthode incrémentale est d'appliquer à chaque incrément du chargement la solution du schéma d'homogénéisation considéré, en adoptant un opérateur tangent uniforme dans le milieu infini malgré l'hétérogénéité de la déformation en contexte non linéaire. Notons toutefois qu'il est bien connu que l'approche incrémentale de Hill conduit dans la plupart des cas à une réponse trop raide dont l'origine serait l'accumulation d'erreurs à chaque itération causée par la non prise en compte adéquate de l'hétérogénéité de la déformation à l'intérieur des phases. Les travaux menés par Chaboche et al. ([Cha05] et Doghri et al. [Dog03] dans le contexte de la plasticité des métaux biphasés et plus récemment par Abou-Chakra Guery et al. [Abo08] pour les géomatériaux indiquent qu'il est possible d'assouplir les prédictions de la méthode incrémentale en considérant un tenseur d'Eshelby évalué à partir d'une approximation isotrope de l'opérateur tangent de la matrice.

III.3.1 Méthodologie de la modélisation

La méthode incrémentale de Hill [Hil65] nécessite une écriture en vitesse de la loi de comportement linéarisée (III.51), caractérisée par des modules tangents non linéaires. De la même manière que pour l'homogénéisation linéaire, pour chaque étape d'itération, on considère les tenseurs de localisation $\mathbb{A}$, qui lient ici le taux de déformation local au taux de déformation macroscopique $\dot{\underline{\underline{E}}}$:

$$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}(\underline{x}) = \mathbb{A}(\underline{x}) : \dot{\underline{\underline{E}}} \tag{III.52}$$

On notera que $\mathbb{A}(\underline{x})$ représente l'opérateur tangent de localisation des déformations dans le matériau linéaire de comparaison issu de la procédure de linéarisation.
La loi de comportement macroscopique peut donc s'écrire :

$$\dot{\underline{\underline{\Sigma}}} = \mathbb{L}_t^{hom} : \dot{\underline{\underline{E}}} \tag{III.53}$$

où le module tangent effectif $\mathbb{L}_t^{hom}$ vaut :

$$\mathbb{L}_t^{hom} = \langle \mathbb{L}_t : \mathbb{A} \rangle \tag{III.54}$$

En pratique, la mise en œuvre de l'approche incrémentale implique de considérer qu'en tout point $\underline{x}$ d'une phase r la relation liant les taux de contrainte et de déformation peut être approximée par :

$$\forall \underline{x} \in (r)\,, \dot{\underline{\underline{\sigma}}}\,(\underline{x}) = \mathbb{L}_t^{(r)} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}\,(\underline{x}) \tag{III.55}$$

$\mathbb{L}_t^{(r)}$ est pris pour un état de référence $\underline{\underline{\varepsilon}}_r$ correspondant, par exemple, à la moyenne des déformations dans la phase r. Il est donc supposé que chaque phase a un module uniforme bien que la déformation plastique dans et autour des inclusions puisse en réalité être fortement hétérogène. La relation incrémentale de localisation s'écrit donc :

$$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r = \mathbb{A}_r : \dot{\underline{\underline{E}}} \tag{III.56}$$

$\mathbb{A}_r$ étant la moyenne spatiale de l'opérateur tangent de localisation des déformations moyennes par phase $\underline{\underline{\varepsilon}}_r$.

III.3.2 Comportement local des phases

Le nanocomposite étudié est une matrice polypropylène (de module de Young $E_m = 900MPa$) renforcée par des nano plaquettes de MMT. Le polypropylène a un comportement que nous considérerons élastoplastique (voir Drozdov et Christiansen [Dro03]) et les plaquettes de MMT de module de Young E = 178GPa (voir [For03]) seront supposées élastiques rigides. Pour décrire le comportement de la matrice, un modèle de plasticité associé à un écrouissage isotrope basé sur un critère de plasticité de type von Misès est adopté. La fonction de charge associée à ce critère s'écrit :

$$f(\underline{\underline{\sigma}}, p) = \sigma_{eq} - R(p) \text{ avec : } R(p) = \alpha^p(p) - \alpha_0^p \leq 0 \tag{III.57}$$

où σ_{eq} est la contrainte équivalente au sens de von Misès : $\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2}\underline{\underline{s}} : \underline{\underline{s}}}$, $s = dev(\underline{\underline{\sigma}})$ étant le déviateur de contrainte, $\alpha^p(p)$ la loi d'écrouissage, p la variable d'écrouissage (la déformation plastique cumulée) et α_0^p la contrainte seuil.
L'hypothèse de normalité permet d'écrire :

$$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^p = \dot{\gamma}\frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = \frac{3}{2}\frac{\underline{\underline{s}}}{\sigma_{eq}} \tag{III.58}$$

La fonction de charge retenue étant le critère de von Misès (ne faisant intervenir que les composantes déviatoriques), la variable d'écrouissage est prise telle que :

$$\dot{p} = \sqrt{\frac{2}{3} dev(\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^p) : dev(\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^p)} = \dot{\gamma} \sqrt{\frac{2}{3} dev(\frac{\partial F}{\partial \underline{\underline{\sigma}}}) : dev(\frac{\partial F}{\partial \underline{\underline{\sigma}}})} = \dot{\gamma} \tag{III.59}$$

Le multiplicateur plastique $\dot{p}$ est déterminé à l'aide de la relation de consistance :

$$\dot{f}(\underline{\underline{\sigma}}, p) = \frac{\partial f(\underline{\underline{\sigma}}, p)}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} : \underline{\underline{\dot{\sigma}}} + \frac{\partial f(\underline{\underline{\sigma}}, p)}{\partial p} \dot{p} = 0 \tag{III.60}$$

En découplant les déformations élastiques ε et plastiques ε^p, la loi d'état s'écrit :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \mathbb{C} : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^p) \tag{III.61}$$

Ce qui donne en vitesse :

$$\underline{\underline{\dot{\sigma}}} = \mathbb{C} : \left(\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} - \dot{\gamma} \frac{\partial f(\underline{\underline{\sigma}}, p)}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \right) \tag{III.62}$$

En reportant (III.62) dans (III.60), on obtient $\dot{\gamma}$. D'où la formulation incrémentale des équations constitutives :

$$\underline{\underline{\dot{\sigma}}} = \mathbb{L}_t : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} \tag{III.63}$$

avec l'opérateur tangent $\mathbb{L}_t$ déterminé par :

$$\mathbb{L}_t = \begin{cases} \mathbb{C} & \text{si } f(\underline{\underline{\sigma}}, p) \leq 0,\ \dot{f}(\underline{\underline{\sigma}}, p) < 0 \\ \mathbb{C} - \dfrac{\mathbb{C} : \dfrac{\partial f(\underline{\underline{\sigma}}, p)}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \otimes \dfrac{\partial f(\underline{\underline{\sigma}}, p)}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} : \mathbb{C}}{h} & \text{si } f(\underline{\underline{\sigma}}, p) = 0,\ \dot{f}(\underline{\underline{\sigma}}, p) = 0 \end{cases} \tag{III.64}$$

$$\text{avec, } h = \frac{\partial f(\underline{\underline{\sigma}}, p)}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} : \mathbb{C} : \frac{\partial f(\underline{\underline{\sigma}}, p)}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} - \frac{\partial f}{\partial p} \tag{III.65}$$

III.3.3 Mise en œuvre numérique

Rappelons que le matériau principalement étudié dans le cadre de cette thèse est un polypropylène renforcé par des nano plaquettes d'argile partiellement intercalées et partiellement exfoliées au sein de la matrice. De manière à rester le plus fidèle possible à cette morphologie microstructurale, dans la mise en œuvre numérique du comportement non linéaire, les plaquettes sont supposées aléatoirement orientées et spatialement distribuées de manière sphérique, comme pour l'étude en régime élastique. Le modèle programmé est donc un modèle à $N+1$ phases : la matrice élastoplastique et N phases représentant les N familles d'inclusions (toutes élastiques rigides, de mêmes propriétés élastiques). Afin de préserver l'isotropie globale, nous considérons un V.E.R. à très grand nombre de familles d'inclusions (N), sinon une infinité de famille. En se basant sur la méthodologie d'intégration numérique sur la sphère unité suivie par [Zhu06]

et [Pen02], intégration de type Gauss à P points d'intégration, nous associons à chacun de ces points de Gauss l'orientation d'une famille d'inclusions. En pratique, il a été montré que $P = 21$ suffit pour représenter l'orientation aléatoire des plaquettes.
On suppose connu l'état mécanique (déformation $\underline{\underline{E}}_n$, contrainte $\underline{\underline{\Sigma}}_n$) au pas n. Le matériau est soumis au pas $n+1$ à une déformation macroscopique uniforme $\underline{\underline{E}}_{n+1} = \underline{\underline{E}}_n + \Delta\underline{\underline{E}}$, l'incrément de déformation $\Delta\underline{\underline{E}}$ étant donné. Le schéma de résolution adopté est mis en œuvre à l'échelle locale pour chaque point d'intégration (point de Gauss) des éléments du code d'éléments finis (Abaqus). Il est décrit comme suit :

1. Données d'entrée : $\underline{\underline{E}}_n$, $\Delta\underline{\underline{E}}$
   Phase élastoplastique 0 : $\underline{\underline{\varepsilon}}_{0_n}$, p_n, $\underline{\underline{\varepsilon}}^p_{0_n}$
   N Phases élastiques (plaquettes) : $\underline{\underline{\varepsilon}}_{1_n}$ à $\underline{\underline{\varepsilon}}_{21_n}$
2. Nous initialisons les incréments de déformation local égaux à la déformation macroscopique, pour les N phases inclusionnaires :

$$\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^0_1 := \Delta\underline{\underline{E}} \text{ à } \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^0_{21} := \Delta\underline{\underline{E}} \tag{III.66}$$

3. Le tenseur d'élasticité $\mathbb{L}^i_{t1}$ associé aux inclusions est déterminé.
4. La déformation moyenne dans la matrice est obtenue par :

$$\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^i_0 := \frac{\Delta\underline{\underline{E}} - \sum_{k=1}^{N} f_k \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^i_k}{1 - f_1} \tag{III.67}$$

   tous les f_k étant égaux.
5. A l'itération i pour la phase 0, les valeurs de $\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^i_0$, $\underline{\underline{\varepsilon}}_{0_n}$, p_n, $\underline{\underline{\varepsilon}}^p_{0_n}$ sont connues, nous faisons donc appel à une subroutine décrite en annexe B.3 qui permet d'obtenir : $\underline{\underline{\varepsilon}}_{0_{n+1}}$, p_{n+1}, $\underline{\underline{\varepsilon}}^p_{0_{n+1}}$ et $\mathbb{L}^i_{t0}$.
6. Le rapport d'aspect des inclusions sphéroïdales étant connu, les tenseurs de Hill $\mathbb{P}_i$ et $\mathbb{P}_d$ sont ensuite évalués en utilisant un tenseur $\mathbb{L}^i_{t0}$ isotropisé (voir la procédure d'isotropisation en annexe B.2).
7. Détermination des tenseurs de localisation $\mathbb{A}^i_1$ à $\mathbb{A}^i_{21}$ correspondants à la borne de Ponte Castañeda et Willis pour les inclusions. $\mathbb{P}_d$ étant le tenseur associé à une sphère (distribution spatiale sphérique), chacun des N tenseurs de localisation est évalué à partir des N tenseurs de Hill $\mathbb{P}_i$ correspondants à N sphéroïdes de même rapport d'aspect.
8. Nous vérifions ensuite la compatibilité entre les moyennes des incréments de déformation des N phases inclusionnaires au moyen de l'erreur R :

$$\underline{\underline{R}}^i_1 := \mathbb{A}^i_1 : \Delta\underline{\underline{E}} - \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^i_1 \text{ à } \underline{\underline{R}}^i_N := \mathbb{A}^i_N : \Delta\underline{\underline{E}} - \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^i_N \tag{III.68}$$

Si chacun des $\left\|\underline{\underline{R}}_1^i\right\|$ à $\left\|\underline{\underline{R}}_N^i\right\|$ < tolérance (1.10^{-8}), la solution est alors atteinte. Sinon, il faut effectuer une nouvelle itération avec, pour les N incréments de déformation :

$$\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}_1^{i+1} := \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}_1^i + \underline{\underline{R}}_1^i \text{ à } \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}_N^{i+1} := \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}_N^i + \underline{\underline{R}}_N^i \tag{III.69}$$

jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

9. Enfin, l'application du schéma de Ponte Castañeda et Willis (eq.(III.9)), retenu pour l'étude, permet de déterminer l'opérateur tangent macroscopique $\mathbb{L}_t^{hom}$, tel que :

$$\Delta\underline{\underline{\Sigma}}_{n+1} := \mathbb{L}_t^{hom} : \Delta\underline{\underline{E}}_{n+1} \tag{III.70}$$

III.4 Confrontations de la modélisation non linéaire aux données expérimentales

Nous proposons dans cette partie de comparer les résultats de simulations utilisant la méthode incrémentale introduite par Hill et le schéma d'homogénéisation de Ponte Castañeda et Willis aux données expérimentales issues des caractérisations à rupture du polypropylène renforcé par des nano plaquettes de MMT (chapitre II). En annexe B, ce type de modélisation est également confronter à des données bibliographiques provenant des travaux de Gloaguen et al. [Glo07] sur un polyamide 6 (Pa6) également renforcé par des nano plaquettes de MMT. La forme de la réponse à la sollicitation de traction uniaxiale de la matrice polypropylène (voir la figure II.14 du chapitre II) oriente le choix vers un écrouissage décrit par une loi exponentielle de la forme :

$$\alpha^p(p) = \alpha_m^p - (\alpha_m^p - \alpha_0^p)e^{-bp} \tag{III.71}$$

où p (déformation plastique cumulée) est la variable d'écrouissage, α_0^p la contrainte seuil, α_m^p la valeur asymptotique de la contrainte et b la vitesse d'évolution de l'écrouissage plastique.

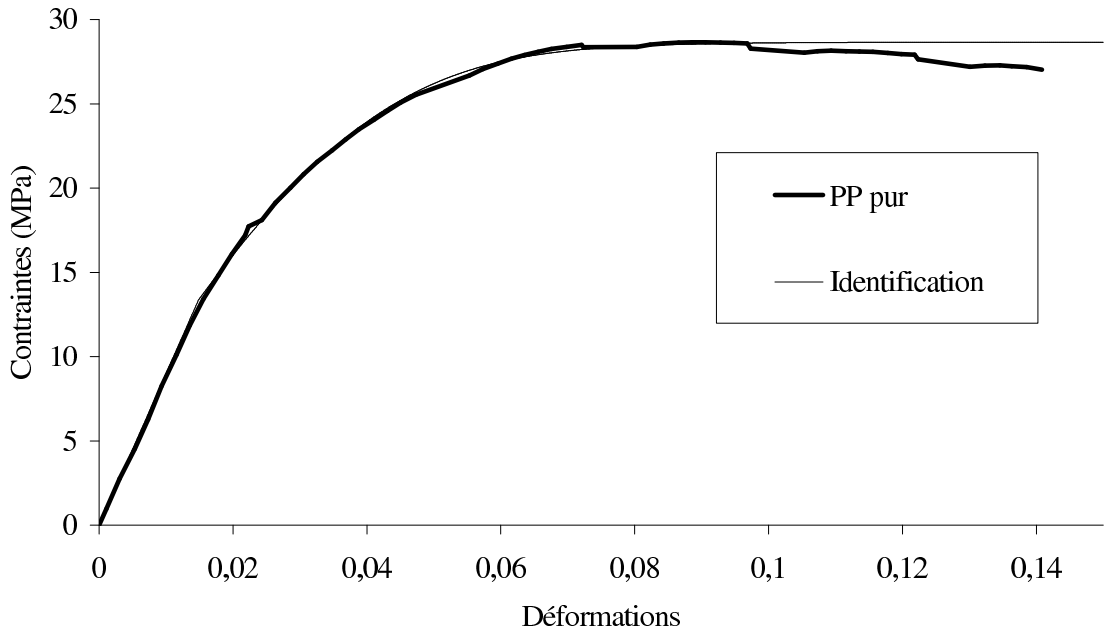


FIGURE *III.11 - Identification de la matrice polypropylène (PP) avec la loi d'écrouissage considérée.*

Les paramètres identifiés pour la matrice polypropylène sont : $\sigma_m^p = 28,7MPa$, $\sigma_0^p = 13,4MPa$ et $b = 87,5$. Il est clairement visible sur la figure III.11 que la loi d'écrouissage identifiée permet de reproduire fidèlement le comportement non linéaire de la matrice polypropylène.

On rappelle que la matrice a un module de Young $E = 900MPa$ et un coefficient de Poisson $\nu = 0.4$ tandis que les nano plaquettes sont élastiques rigides. Les figures III.12 à III.17 illustrent les résultats fournis par les modélisations. On observe, comme en régime élastique (Fig.III.8) que le schéma de Ponte Castañeda et Willis (PCW) sous-estime le pouvoir renforçant des plaquettes quand le rapport d'aspect des plaquettes de $0,25$ est considéré.

Le rapport d'aspect de 0.013 ayant fourni de bons résultats en régime élastique, les modélisations non linéaires sont donc effectuées avec ce rapport d'aspect. Le comportement de la matrice montrant un adoucissement pour des déformations supérieures à 0,08 (voir figure III.11), la comparaison entre les données expérimentales et les simulations est limitée aux déformations macroscopiques inférieures à 0,08. Et il peut être observé sur les figures III.12 à III.17 qu'avec le rapport d'aspect adopté, les contraintes sont légèrement surestimées dans le domaine plastique, indiquant une réponse macroscopique un peu raide par rapport aux données expérimentales. A titre exploratoire, une investigation a donc été menée pour trouver un rapport d'aspect capable de reproduire au mieux le comportement du matériau sur l'ensemble de la courbe de comportement (cf. figures III.12 à III.17).

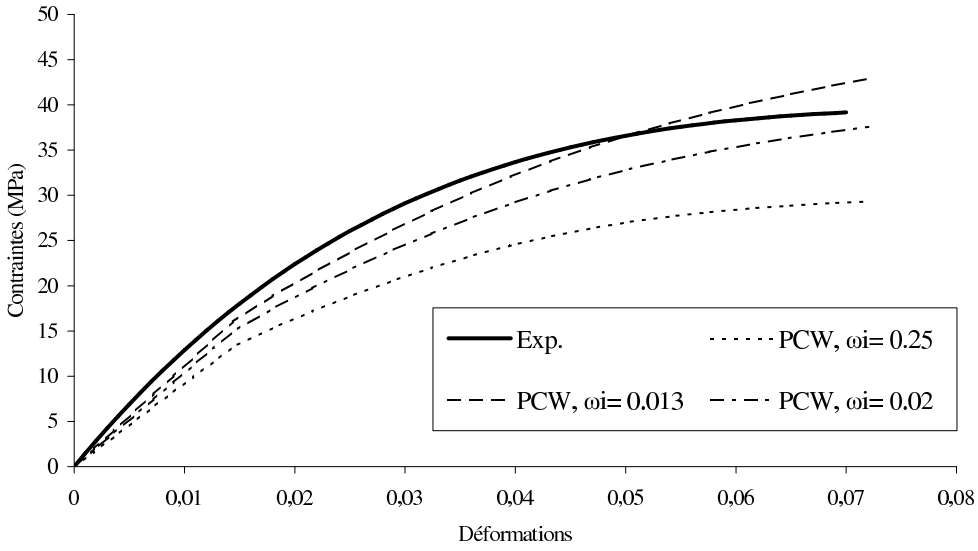


FIGURE *III.12 - Comparaison entre les données expérimentales et les simulations pour le polypropylène renforcé par 2% de MMT (fraction massique) pour différents rapports d'aspect.*

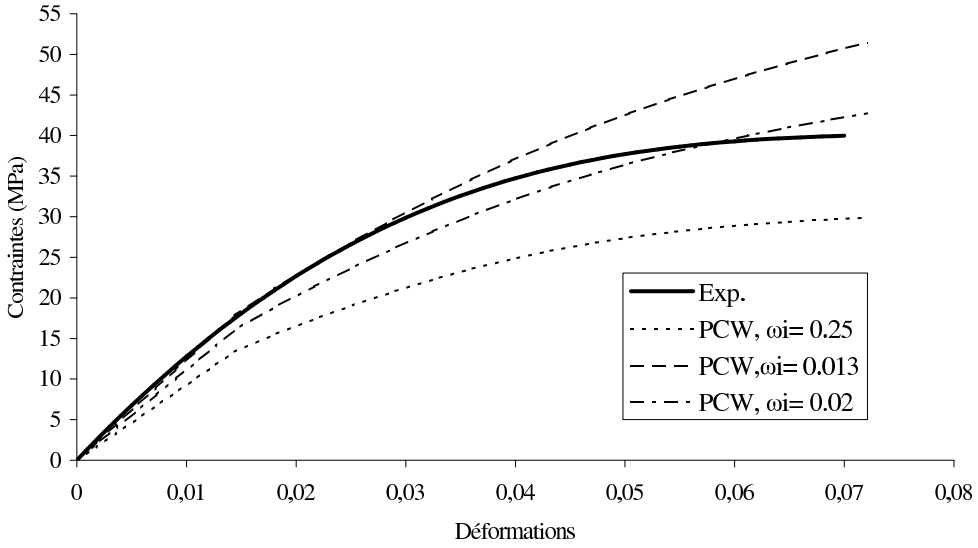


FIGURE *III.13 - Comparaison entre les données expérimentales et les simulations pour le polypropylène renforcé par 3% de MMT (fraction massique) pour différents rapports d'aspect.*

Il apparaît ainsi que le rapport d'aspect de $0,02$ permet d'avoir une relative bonne adéquation entre les données expérimentales et les simulations pour le PP renforcé par 2%, 3%, 4% et 5% de fraction massique de renforts. Pour 6% et 7% de fraction massique de MMT, ce rapport d'aspect conduit à une réponse un peu plus raide que le comportement expérimentale.

Une explication de ce léger désaccord avec les données expérimentales peut être trouvée dans la procédure d'isotropisation (voir annexe B.2). En effet, celle-ci a fourni de bons résultats dans le cas d'inclusions sphériques ([Dog03], [Cha05] et [Abo08]) mais son efficacité n'a jamais été montrée pour des inclusions sphéroïdales, pour lesquelles la sensibilité au rapport d'aspect est forte.

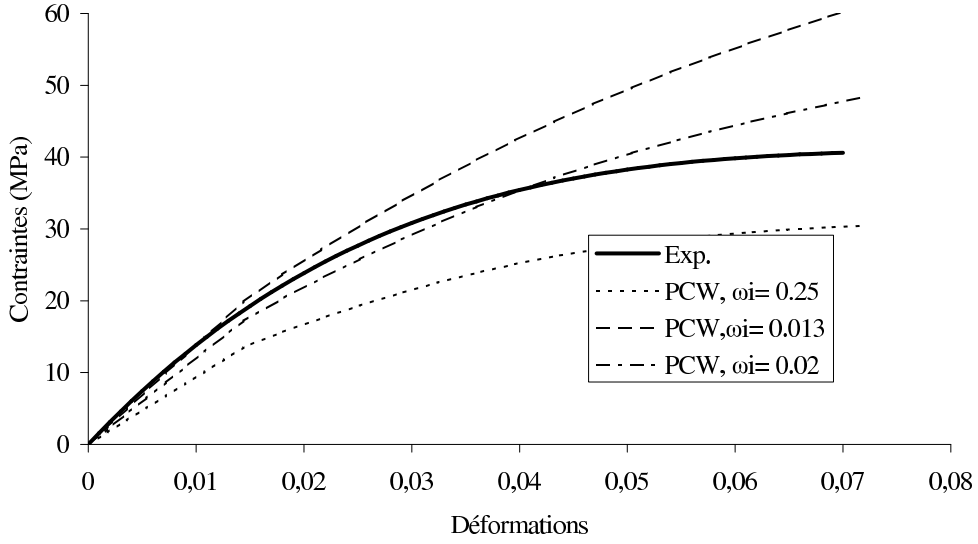


FIGURE *III.14 - Comparaison entre les données expérimentales et les simulations pour le polypropylène renforcé par 4% de MMT (fraction massique) pour différents rapports d'aspect.*

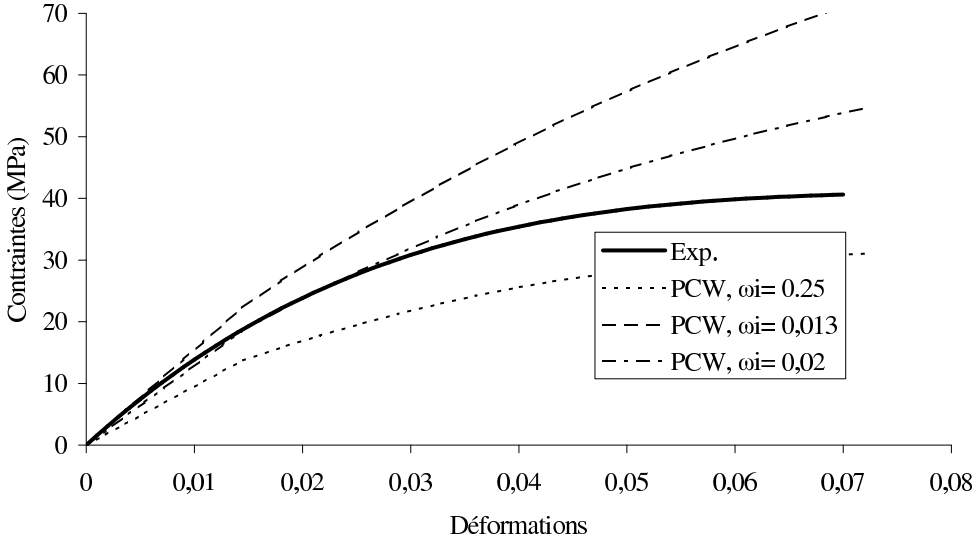


FIGURE *III.15 - Comparaison entre les données expérimentales et les simulations pour le polypropylène renforcé par 5% de MMT (fraction massique) pour différents rapports d'aspect.*

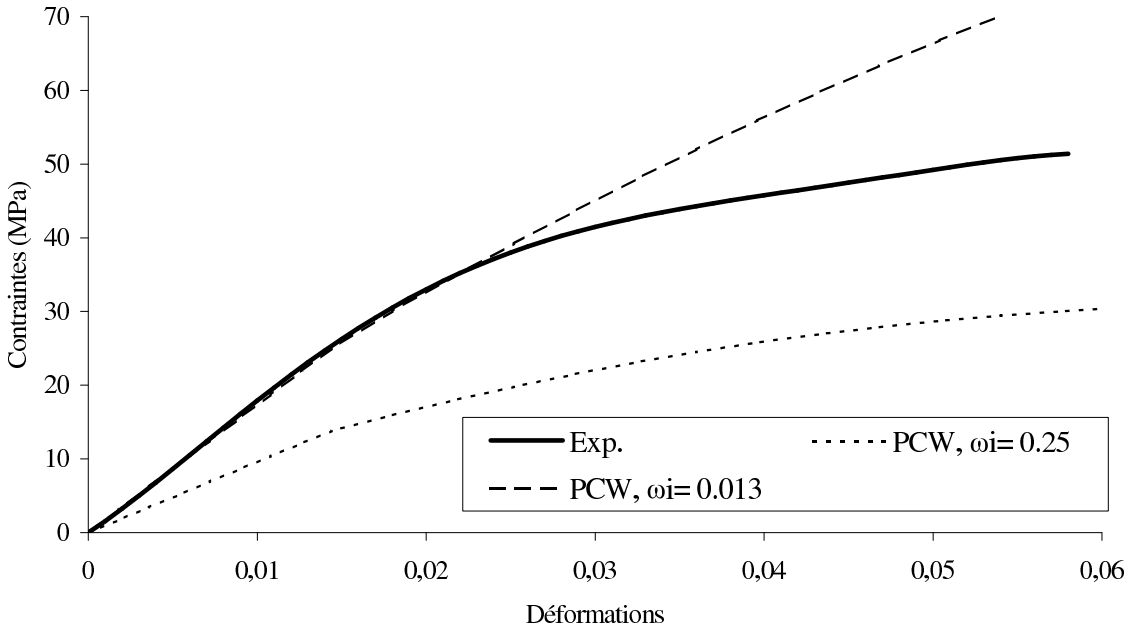


FIGURE *III.16 - Comparaison entre les données expérimentales et les simulations pour le polypropylène renforcé par 6% de MMT (fraction massique) pour différents rapports d'aspect.*

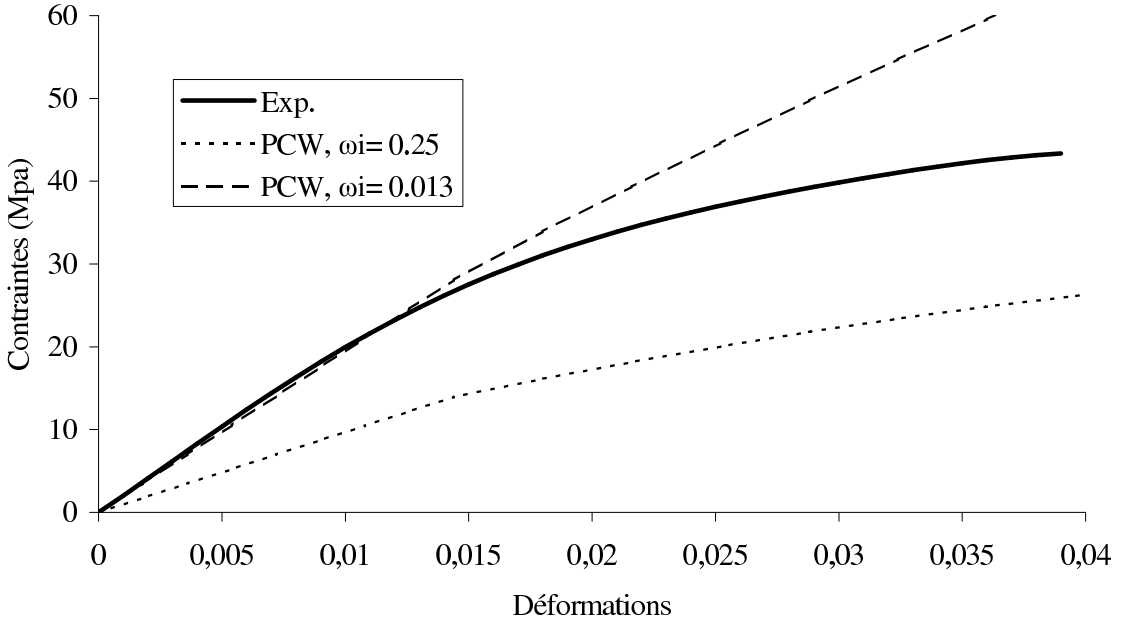


FIGURE *III.17 - Comparaison entre les données expérimentales et les simulations pour le polypropylène renforcé par 7% de MMT (fraction massique) pour différents rapports d'aspect.*

III.5 Conclusions

Dans ce chapitre, plusieurs techniques d'homogénéisation linéaire ont été mises en œuvre pour modéliser le comportement de différents nanocomposites. Il a notamment été observé qu'il est possible d'avoir de bons résultats avec le modèle de Mori-Tanaka [Mor73] pour certains nanocomposites à renforts sphériques. Cependant, ce schéma d'homogénéisation montre ces limites pour d'autres nanocomposites à renforts particulaires dont la taille des particules est très petite. S'agissant des nanocomposites à renforts plaquettaires et à la différence du schéma de Mori-Tanaka, la borne de Ponte Castañeda et Willis [Pon95] semble plus à même de prévoir le pouvoir renforçant des nano plaquettes, sous réserve de faire un choix adéquat du rapport d'aspect des plaquettes. Il a également été vérifié que certaines approximations sur la géométrie et les propriétés des plaquettes n'influent pas sur la qualité des estimations. Il s'agit par exemple de l'approximation des nano plaquettes par des sphéroïdes rigides voire même par des disques rigides.

Concernant les modélisations non linéaires de la réponse sous sollicitation de traction uniaxiale du matériau que nous avons caractérisé au chapitre II, les niveaux de contraintes sont légèrement surestimés dans le domaine plastique. La mise en œuvre d'autres fonctions de charge et une étude plus approfondie de la loi d'écrouissage pourraient remédier à ce problème. En effet, il apparaît bien sur l'identification de la matrice PP que le matériau subit un adoucissement que la loi d'écrouissage ne peut pas reproduire.

Dans le domaine élastique comme dans le domaine plastique, les modélisations utilisées ne prennent en compte que la forme des nanocharges mais pas leur taille nanoscopique ; il serait intéressant de voir comment des modèles avec prise en compte d'effets de surface (ou d'interphases), non négligeables avec des renforts nanoscopiques, sont susceptibles de prédire les propriétés du nanocomposite. Cette problèmatique, dans le contexte de l'élasticité linéaire, fait l'objet du chapitre qui suit.

Chapitre IV

Propriétés élastiques macroscopiques et effet de taille des nano renforts : approche micromécanique

Sommaire

IV.1 Origines des effets de taille : interphase et élasticité surfacique . . . 79
IV.2 Renforts sphériques . . . 82
IV.2.1 Prise en compte d'une interphase . . . 82
IV.2.2 Modèle micromécanique avec prise en compte de discontinuités de contraintes aux interfaces. . . . 83
IV.2.3 Mise en évidence de l'effet de taille . . . 88
IV.2.4 Confrontation du modèle de Mori-Tanaka avec interface à des données expérimentales . . . 91
IV.3 Renforts sphéroïdaux : prise en compte d'interface . . . 96
IV.4 Comparaison entre le modèle de Voigt avec élasticité surfacique et nos résultats expérimentaux . . . 99
IV.5 Conclusions . . . 101

Après avoir, comparé dans le chapitre III, les résultats de modèles d'homogénéisation classique ([Mor73], [Pon95]) à des données expérimentales (bibliographiques et issues du chapitre II) en régime élastique et non-linéaire (à l'aide de la méthode incrémentale de Hill [Hil65]), nous proposons dans le présent chapitre d'introduire les effets liés aux tailles nanoscopiques des renforts. En effet, les modèles précédemment utilisés n'ont fourni des résultats satisfaisants qu'à la condition de faire varier le rapport d'aspect des renforts. De plus, ils ne permettent pas de prendre en compte leurs dimensions nanoscopiques. Or celles-ci entraînent, pour une fraction volumique donnée d'inclusions, une augmentation de la surface de contact entre nano charges et matrice. Il paraît donc crucial pour évaluer la capacité des modèles à rendre compte du comportement mécanique des nanocomposites de prendre en compte l'effet de taille des nano renforts. Deux pistes majeures ont émergé pour modéliser cette spécificité des nanocomposites. La première possibilité est la prise en compte dans les modèles, autour des nano renforts, d'une zone appelée "interphase" constituée de matrice dont les propriétés sont modifiées par la présence des nano renforts (voir Marcadon [Mar05] et Walpole [Wal78]). La seconde, probablement plus prometteuse, consiste à inclure, dans les modèles d'homogénéisation, une énergie surfacique à l'interface entre la matrice et les inclusions. Duan et al. [Dua05c] ont, par exemple, fourni un aperçu des différentes modélisations possibles des matériaux composites avec prise en compte d'effets d'interfaces. Une partie de ce chapitre est consacrée à l'évaluation de ces nouvelles modélisations.

Le chapitre est organisé comme suit, après avoir introduit les origines des effets de surface comme voie de modélisation de l'effet de taille, nous présenterons dans le cas des nanocomposites à renforts sphériques, les travaux de modélisations existants faisant intervenir des interphases ou des élasticités surfaciques. Enfin les concepts d'interface et d'élasticité surfacique seront appliqués aux nanocomposites à renforts plaquettaires.

IV.1 Origines des effets de taille : interphase et élasticité surfacique

- Mise en évidence de l'existence d'une interphase.

Il a été montré, que la matrice entourant les renforts des nanocomposites, a des propriétés différentes du reste de la matrice. De nombreux auteurs parlent de zone perturbée ou d'interphase (Alberola et al. [Alb01] et Bergeret et al. [Ber96]). Ce phénomène peut aussi bien être dû aux renforts qu'à la présence ou au type de liant utilisé au cours de l'élaboration du matériau ([Alb01], [Ber96]).

Cette constatation a motivé de nombreux travaux. Bériot et al. [Ber02] ont notamment mis en évidence l'existance d'une interphase, dans le cas d'un élastomère renforcé par des particules sphériques de silice (d'un rayon de 60nm). Cette interphase entoure les nanocharges. Elle est constituée de matrice dont la rigidité a été modifiée. Cette variation de rigidité peut être caractérisée par Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) du matériau. La RMN permet de rendre compte de la mobilité des chaînes carbonées dans les matériaux hybrides inorganiques/organiques (comme les matériaux du type matrice polymère renforcée par des particules de silice) ou les matériaux polymères. Bériot et al. [Ber02] ont ainsi mis en évidence une diminution de la mobilité des chaînes de polymères autour de la matrice, caractéristique d'une augmentation de rigidité. Du point de vue de la modélisation, la dynamique moléculaire a été mise à contribution pour rendre compte de cette interphase. Les travaux de Brown et al. ([Bro03], [Bar04]) démontrent, par cette méthode, que la présence des nanocharges influe sur la masse volumique de la matrice au voisinage des renforts. L'homogénéisation classique, étendue aux matériaux avec interphase constitue une autre voie d'investigation de la zone perturbée. Marcadon [Mar05] a ainsi pu coupler les résultats de dynamique moléculaire à des modéles d'homogénéisation pour simuler le comportement de nanocomposites à matrice polymère et renforts particulaires.

- Modification des propriétés en surface/interface.

Comme déjà mentionné, il est bien connu que les modèles classiques d'élasticité prenant en compte des inclusions inhomogènes (approche d'Eshelby) ne prédisent pas d'effets dus à la taille de celles-ci. Cependant à l'échelle nanoscopique les effets de taille, dus à la très grande surface de contact entre matrice et inclusions dans le cas de nano renforts, deviennent non négligeables. Il est généralement considéré (voir Sharma et al. [Sha03]) que pour des renforts sphériques d'un diamètre inférieur à 100nm, le rapport entre la surface et le volume de renforts peut être significativement important. Les propriétés élastiques effectives ne peuvent plus alors être déterminées uniquement à partir de l'énergie de déformation élastique. S'appuyant sur le fait que les surfaces ont un comportement bien différent des solides en volume, la modélisation des propriétés des surfaces des nano charges semblent être une piste adéquate pour prédire le comportement nanoscopique des nanocomposites. Le rapport entre la surface et le volume de renforts devenant très élevé, alors que les fractions volumiques de nano renforts restent généralement faibles, les

énergies élastiques de déformation risquent d'être comparables à celles mises en jeu par les effets de surface. Les propriétés locales et macroscopiques du nanocomposite peuvent donc être différentes de celles obtenues sans effet de surface.
Streitz et al. [Str94] ont montré, par des simulations de dynamique moléculaire, que les contraintes présentes à la surface d'un matériau ou à l'interface entre deux corps peuvent entraîner un déplacement de la position d'équilibre des atomes présents dans cette zone par rapport à ceux davantage éloignés des bords ou des interfaces. Cette modification des distances interatomiques affecte les propriétés élastiques des objets de dimensions nanoscopiques. Les atomes situés à la surface ou à l'interface de corps solides sont, en effet, dans un environnement différent de ceux situés dans le volume du matériau. De plus, la position d'équilibre et l'énergie des atomes de surface (ou interface) sont en général différentes de celles des atomes situés dans les matériaux (loin des bords et interfaces), les propriétés d'un solide étant liées à la position et à l'énergie des atomes le constituant. Ceci confirme les différences de propriétés à la surface d'un solide ou à l'interface entre deux solides.
Dans un corps dans lequel le nombre d'atomes de surface est faible par rapport au nombre total d'atomes qui le constitue, les propriétés des atomes de surface (différentes de celles des autres atomes) ne modifieront pas significativement les propriétés globales du corps et peuvent donc être négligées. Cependant, pour les matériaux ayant des constituants de petites tailles comme les inclusions présentes dans les nanocomposites, ces effets de surface ne sont donc plus négligeables. On notera de plus que l'application, sur un solide, d'une contrainte peut entraîner des déformations élastiques perturbant les liaisons entre les atomes présents en interface ou dans le matériau loin des bords (voir Suo [Suo00]).

- Principe de l'élasticité surfacique.

Historiquement, la notion de contrainte de surface ou d'interface dans les corps solides a été introduite par Gibbs [Gib06] et s'est alors progressivement développée au cours du siècle dernier. On peut notamment citer, de 1950 à 1994, les travaux de Shuttleworth [Shu50], Herring [Her53], Orowan [Oro70], Murr [Mur75], Cahn [Cah78], Cammarata [Cam94] et Hamilton et Wolfer [Ham09]. Les contraintes de surface (ou d'interface) peuvent être définies de différentes manières. Gurtin et al. [Gur98] les lient à des déformations tangentielles dans les solides, différentes dans les deux solides situés à l'interface. Il peut donc ne pas y avoir de liaisons entre les atomes des deux solides et le glissement entre les deux corps est tout à fait possible. D'un point de vue physique, la contrainte à la surface de l'inclusion $\underline{\underline{\sigma}}^s$ peut être liée à la contrainte résiduelle τ_0 présente en surface et à l'énergie de surface Γ existante à l'interface matrice/inclusion. Cette contrainte $\underline{\underline{\sigma}}^s$ peut être définie au travers de l'équation de Shuttleworth [Shu50] :

$$\underline{\underline{\sigma}}^s = \tau_0 + \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon^s} \tag{IV.1}$$

$\underline{\underline{\varepsilon}}^s$ étant la déformation surfacique, définie telle que (voir Gurtin et Murdoch [Gur75]) :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^s = \underline{\underline{1}}_T.(\underline{\underline{\varepsilon}}.\underline{\underline{1}}_T) \tag{IV.2}$$

où $\underline{\underline{1}}_T$ est l'identité tangentielle définie dans l'équation (III.23). Pour écrire les contraintes de surface, il est usuellement fait appel aux travaux de Bottomley et Ogino [Bot01], qui suggèrent une relation linéaire, appelée loi de Hooke dans leur article, liant le tenseur de contrainte surfacique $\underline{\underline{\sigma}}^s$ et le tenseur de déformation surfacique $\underline{\underline{\varepsilon}}^s$:

$$\underline{\underline{\sigma}}^s = \mathbb{C}^s : \underline{\underline{\varepsilon}}^s \tag{IV.3}$$

où $\mathbb{C}^s$ est un tenseur de rigidité surfacique.
Cette équation (IV.3) a notamment été utilisée par Miller et Shenoy [Mil00], dans le cadre d'une étude comparative du module d'élasticité d'une plaque avec les prédictions de calculs atomistiques. Elle a été également considérée par Duan et al. [Dua05b] et peut s'écrire dans le cas d'une surface isotrope :

$$\underline{\underline{\sigma}}^s = 2\mu_s \underline{\underline{\varepsilon}}^s + \lambda_s (tr\underline{\underline{\varepsilon}}^s)\underline{\underline{1}} \tag{IV.4}$$

où μ_s et λ_s sont les modules surfaciques (en N/m).
Plusieurs auteurs se sont intéressés à la détermination des propriétés élastiques de surface. Miller et al. [Mil00] ont notamment déterminé, par des techniques de dynamique moléculaire, les propriétés élastiques des nano poutres et des nano plaques, ces nano structures n'étant cependant pas plongées dans une matrice. Cuenot et al. [Cue04] ont analysé l'effet de surface sur les propriétés mécaniques de nano fils par la mesure de leur module d'élasticité en utilisant la microscopie à force atomique. Diao et al. [Dia04], à l'aide de simulations atomistiques, se sont intéressés aux effets des surfaces libres sur les propriétés élastiques de nano fils d'or. Zhou et Huang [Zho04] ont étudié les propriétés élastiques de nano plaques par une combinaison de calculs de dynamique moléculaire ab initio et de mécanique moléculaire. Ils ont notamment démontré que l'élasticité surfacique peut entraîner un adoucissement ou une rigidification des propriétés élastiques de la plaque. D'autres matériaux contenant des nano-pores (voir Masuda et Fukuda [Mas95], Pokropivnyi [Pok02], Martin et Siwy [Mar04] et Gu et al. [Gu04]) ont fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années en raison de leurs utilisations. Du point de vue des approches micromécaniques, l'incorporation des effets de surface (par exemple, l'élasticité surfacique introduite par Gurtin et Murdoch [Gur75], [Gur98]) dans les modèles basés sur la solution du problème de l'inclusion d'Eshelby permettrait d'adapter ces modèles aux nanocomposites.
Ces effets d'interface affectent les propriétés effectives des matériaux composites par la modification des contraintes (et des déformations) moyennes dans les inclusions. Les modules effectifs de composites avec prise en compte d'effets d'interface peuvent être estimés à l'aide des modèles micromécaniques, à condition d'y apporter les modifications appropriées permettant de prendre en compte les sauts de déplacements ou de contraintes aux interfaces. Duan et al. [Dua05b], dans le cas des renforts sphériques, ont par exemple modifié le modèle de Mori-Tanaka [Mor73] en y incluant des discontinuités de contraintes aux interfaces de manière à prendre en compte les effets de surface et donc de taille (des inclusions), prépondérants aux échelles nanoscopiques. Nous détaillerons et appliquerons leur approche dans la section qui suit (cf. paragraphe IV.2.2).

IV.2 Renforts sphériques

Avant un exposé de la prise en compte des effets d'interface dans les schémas d'homogénéisation, il convient d'évoquer les travaux basés sur le concept d'interphase.

IV.2.1 Prise en compte d'une interphase

Les travaux menés par Marcadon [Mar05] dans le cadre de sa thèse portent sur l'étude de nanocomposites à matrice polymère et renforts sphériques.
Il a modélisé par dynamique moléculaire cinq nanocomposites différents. Trois d'entre eux sont constitués de la même matrice renforcée par 4,44% de nano particules d'un rayon de 1,5nm, 3nm et 6nm. Les deux derniers nanocomposites contiennent 27,12% de renforts d'un rayon de 3nm et de 6nm. La matrice est un polymère idéal de module de Young $E = 1,7GPa$ et de coefficient de Poisson $\nu = 0,42$ à la température de 100K (le comportement de la matrice à cette température reste élastique linéaire isotrope). Les renforts sont des particules de silice de module de Young $E = 60GPa$ et de coefficient de Poisson $\nu = 0,19$, à la température de 100K.
Les résultats de dynamique moléculaire ont permis de mettre en évidence l'existence d'une interphase. Celle-ci est, en fait, de la matrice perturbée entourant les particules de silice. Dans cette interphase, les chaînes moléculaires de la matrice se réorientent parallèlement à la surface de l'inclusion, ces chaînes formant également des couches concentriques de masses volumiques différentes. L'épaisseur de cette interphase semble indépendante de la taille d'inclusion considérée. Cette constatation a permis à l'auteur de conclure sur l'importance de l'impact de cette interphase sur les nanocomposites. Ayant une épaisseur de 2nm à la température de 100K, cette interphase ne peut être négligée dans le cas des nanocomposites étudiés (les renforts ayant des rayons compris entre 1,5nm et 6nm).
La prédiction du comportement des nanocomposites à renforts sphériques a été réalisée en couplant les techniques d'homogénéisation classique aux résultats de dynamique moléculaire. Les propriétés de la zone d'interphase ont pu ainsi être caractérisées. Les valeurs de propriétés élastiques d'interphase permettant de retrouver des propriétés effectives similaires à celles obtenues par dynamique moléculaire ont été retenues. Le modèle d'homogénéisation utilisé est le modèle "n+1-phases" développé par Hervé, Stolz et Zaoui [Her91] [Her90], modèle proche de ceux basés sur une approche par Motifs Morphologiques Représentatifs. En exprimant les fractions volumiques de renforts en fonction du rayon des inclusions et de la taille de l'interphase, on montre que la taille des inclusions intervient dans les prédictions des modèles d'homogénéisation. Cependant, s'agissant en réalité du rapport entre la taille des inclusions et la taille de l'interphase, toutes deux du même ordre de grandeur (nanoscopique), on ne peut pas parler d'une réelle modélisation avec prise en compte de la taille des inclusions. Il résulte de ces investigations que les propriétés de l'interphase, dans le cas traité par Marcadon, sont celles d'un matériau plus souple que la matrice (et donc à fortiori plus souple que les inclusions). Ce résultat qui paraît,

à priori surprenant, a déjà été observé pour le même type de matériau (matrice polymère et nano particules de Silice) par Brown et al. [Bro03] et par Odegard et al. [Ode05]. Devant la complexité de caractérisation, expérimentale ou modélisée, des propriétés mécaniques et de la taille de l'interphase, les techniques d'homogénéisation classiques avec effet d'interface offrent une alternative particulièrement intéressante. En effet, celles-ci ne font intervenir que la forme des renforts, leurs dimensions et une élasticité à leur interface avec la matrice.

IV.2.2 Modèle micromécanique avec prise en compte de discontinuités de contraintes aux interfaces.

Le type de liaison à l'interface des matériaux mis en jeu est un des principaux facteurs déterminant les champs élastiques locaux et les propriétés effectives des matériaux composites à renforts de très petites tailles. L'étude de l'effet de l'interface sur les champs élastiques des solides hétérogènes, en plus des équations classiques d'élastostatique requiert de préciser les équations régissant l'interface matrice/inclusions. De l'analyse de l'équilibre mécanique d'une interface entre deux corps, Povstenko [Pov93] et Chen et al. [Che06] ont fourni une généralisation des équations de Young-Laplace pour les solides :

$$[\![\underline{\underline{\sigma}}]\!].\underline{n} + (\underline{\underline{\sigma}}^s : \underline{\underline{\kappa}}).\underline{n} + \nabla^s.\underline{\underline{\sigma}}^s = 0 \tag{IV.5}$$

issue de la combinaison des équations suivantes :

$$\underline{n}.[\![\underline{\underline{\sigma}}]\!].\underline{n} = -\underline{\underline{\sigma}}^s : \underline{\underline{\kappa}} \tag{IV.6}$$

$$\underline{\underline{1}}_T.[\![\underline{\underline{\sigma}}]\!].\underline{n} = -\nabla^s.\underline{\underline{\sigma}}^s \tag{IV.7}$$

(IV.6) donne la condition d'équilibre à l'interface ∂V dans la direction normale $\underline{n}$ tandis que (IV.7) indique que l'existence d'un saut de contraintes à l'interface produira des contraintes de cisaillement à l'intérieur des différents matériaux. On précise que $\nabla^s.\underline{\underline{\sigma}}^s$ est la divergence surfacique de $\underline{\underline{\sigma}}^s$ sur la surface ∂V, $\underline{\underline{\kappa}}$ le tenseur de courbure et $[\![\underline{\underline{\sigma}}]\!]$ représente la discontinuité de contraintes à l'interface ∂V. La divergence surfacique s'écrit par définition :

$$\nabla^s.\underline{\underline{\sigma}}^s = \nabla\underline{\underline{\sigma}}^s : \underline{\underline{1}}_T \tag{IV.8}$$

Notons également que (IV.6), (IV.7) et donc (IV.5) sont en accord avec les équations introduites par Gurtin et Murdoch [Gur75].

- Synthèse de l'approche proposée par Duan el al [Dua05b].

Duan et al. [Dua05b] considèrent un Volume Élémentaire Représentatif (VER) (figure IV.1) constitué de deux phases occupant un volume V de frontière extérieure $\partial\Omega$. Soit V_1 et V_2 les volumes des deux phases Ω_1 et Ω_2 (Ω_1 correspondant à la matrice et Ω_2 aux renforts). L'effet d'interface est pris au travers de la surface ∂V commune entre Ω_1 et Ω_2, $\underline{n}$ étant le vecteur normal à la surface ∂V.

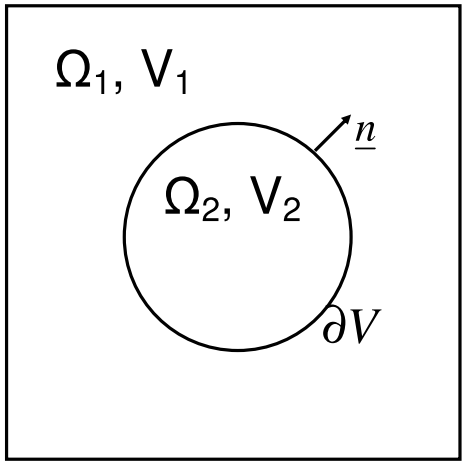


FIGURE *IV.1 - Volume Élémentaire Représentatif.*

Dans les développements qui suivent, la matrice et les inclusions inhomogènes seront respectivement notées 1 et 2 et le milieu effectif sera noté *hom*. Les inclusions de fraction volumique f ont des propriétés élastiques notées $\mathbb{C}^{(2)}$ et la matrice, de fraction volumique $1-f$, a des propriétés élastiques notées $\mathbb{C}^{(1)}$. Pour définir les modules élastiques effectifs du composite avec interface, nous utilisons les conditions aux limites habituelles de déformation uniforme imposée au bord du VER. Duan et al. [Dua05b] commencent par déterminer des équations liant les déformations, dans les inclusions inhomogènes et à l'interface matrice/inclusion, aux déformations appliquées. Ces relations sont nécessaires à la détermination des propriétés effectives du composite.

- Conditions aux interfaces.

Pour estimer les modules effectifs du composite contenant des hétérogénéités, il est plus commode de séparer les déplacements homogènes appliqués au bord du V.E.R., $\underline{u}(\partial\Omega) = \underline{\underline{\varepsilon}}^{(0)}.\underline{x}$, en une partie sphérique et une partie déviatorique. :

$$\underline{u}(\partial\Omega) = \underline{u}^0_m + \underline{u}^0_e \tag{IV.9}$$

où :

$$\underline{u}_m^0 = \varepsilon_m^0 \underline{\underline{1}}.\underline{x} = \frac{1}{3}(tr\underline{\underline{\varepsilon}}^0)\underline{\underline{1}}.\underline{x} \tag{IV.10}$$

$$\underline{u}_e^0 = dev(\underline{\underline{\varepsilon}}^0).\underline{x} \tag{IV.11}$$

où $\varepsilon_m^0 \underline{\underline{1}}$ et $dev(\underline{\underline{\varepsilon}}^0)$ sont respectivement les parties sphérique et déviatorique du tenseur de déformation imposée $\underline{\underline{\varepsilon}}^0$. Les conditions aux limites correspondant à $\underline{u}_m^0$ et $\underline{u}_e^0$ seront utilisées pour prédire les modules de compressibilité et de cisaillement effectifs. En effet, en accord avec l'équation (IV.11), n'importe quel champ de déformation homogène déviatorique $dev(\underline{\underline{\varepsilon}}^0)$ peut être utilisé pour déterminer le module de cisaillement effectif. Cette partie déviatorique du tenseur des déformations imposées est choisie sous la forme :

$$dev(\underline{\underline{\varepsilon}}^0) = \varepsilon_e^0[\underline{e}_z \otimes \underline{e}_z - \frac{1}{2}(\underline{e}_x \otimes \underline{e}_x + \underline{e}_y \otimes \underline{e}_y)] \tag{IV.12}$$

où ε_e^0 est constant. $\underline{e}_x$, $\underline{e}_y$ et $\underline{e}_z$ sont les vecteurs unitaires du système de coordonnées cartésiennes. Le composite considéré contenant des renforts sphériques, ceux-ci de rayon R_0 sont noyés dans une matrice, soumise à l'infinie à un champ de déformation égal au champ moyen dans la matrice (schéma de Mori-Tanaka).

Les conditions d'interface entre les hétérogénéités et la matrice ($r = R_0$) sont une continuité des déplacements, et l'équation (IV.5), qui pour des chargements axisymétriques s'écrivent :

$$\begin{aligned} &u_r^{(1)} = u_r^{(2)},\ u_\theta^{(1)} = u_\theta^{(2)}, \\ &\sigma_{rr}^{(1)} - \sigma_{rr}^{(2)} = \frac{\sigma_{\theta\theta}^s + \sigma_{\varphi\varphi}^s}{R_0}, \\ &\sigma_{r\theta}^{(2)} - \sigma_{r\theta}^{(1)} = \frac{1}{R_0}\frac{\partial \sigma_{\theta\theta}^s}{\partial \theta} + \frac{\sigma_{\theta\theta}^s - \sigma_{\varphi\varphi}^s}{R_0}\cot\theta \end{aligned} \tag{IV.13}$$

Les contraintes à l'interface $\underline{\underline{\sigma}}^s$ étant définies par (IV.4).

Pour l'estimation de Mori-Tanaka, la solution doit satisfaire les conditions d'interface, (IV.13), et les conditions aux limites.

- Estimation du module de compressibilité prenant en compte des effets d'interface.

Pour estimer le module de compressibilité effective du composite à renforts sphériques, on soumet le composite à une déformation hydrostatique $\varepsilon_e^0 \neq 0$. Les conditions limites en déplacement en coordonnées sphériques sont :

$$u_r^0 = \varepsilon_m^0 r,\ u_\theta^0 = 0,\ u_\varphi^0 = 0 \tag{IV.14}$$

Compte tenu de la forme sphérique des inclusions et des sollicitations, les déplacements dans le matériau composite prennent la forme :

$$u_r^{(i)} = F_i r + \frac{G_i}{r^2},\ u_\theta^{(i)} = 0,\ u_\varphi^{(i)} = 0 \tag{IV.15}$$

Les constantes F_i et G_i (i = 1,2) sont déterminées à partir des conditions aux limites (IV.14), des conditions d'interface (IV.13), et en évitant les singularités en r = 0, ce qui conduit alors au module de compressibilité :

$$K^{hom} = \frac{3K^{(2)}(3K^{(1)} + fG^{(1)}) + 2G^{(1)}[4fG^{(1)}K_s^r + 3K^{(1)}(2 - 2f + K_s^r)]}{3[3(1-f)K^{(2)} + 3fK^{(1)} + 2G^{(1)}(2 + K_s^r - fK_s^r)]} \tag{IV.16}$$

où $K_s^r = \frac{K_s}{(R_0 G^{(1)})}$ et $K_s = 2(\lambda_s + \mu_s)$.

Remarque 1 : Un travail récent de Brisard et al. [Bri], dans le contexte des nanocomposites à renforts sphériques, sur une borne de type Hashin Shtrikman prenant en compte des effets d'interface a fourni des résultats en accord avec ceux de Duan et al. [Dua05b].

Remarque 2 : Dans les cas où λ_s et μ_s sont nuls ou quand $R \to \infty$, l'expression (IV.16) *revient à la forme classique de l'estimation du module de compressibilité effectif par le modèle de Mori-Tanaka.*

- Estimation du module de cisaillement prenant en compte des effets d'interface.
Afin d'obtenir une expression analytique du module de cisaillement effectif, des déformations déviatoriques sont imposées :

$$\varepsilon_{xx}^0 = \varepsilon_{yy}^0 = -\frac{1}{2}\varepsilon_e^0,\ \varepsilon_{zz}^0 = \varepsilon_e^0 \tag{IV.17}$$

Duan et al. [Dua05b] donnent les champs de déplacements correspondant à ces conditions limites à l'infinie, en coordonnées sphériques :

$$u_r^0 = \varepsilon_e^0 r P_2(\cos\theta) \tag{IV.18}$$

$$u_\theta^0 = \frac{1}{2}\varepsilon_e^0 \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \tag{IV.19}$$

$$u_\varphi^0 = 0 \tag{IV.20}$$

où $P_2(\cos\theta)$ est le polynôme de Legendre d'ordre deux.
A partir des travaux de Lur'e [Lur64], ils fournissent les champs de déplacements et de contraintes dans les inclusions et dans la matrice :

$$u_r^{(i)} = [12\nu_i A_i \rho^2 + 2B_i + \frac{2(5-4\nu_i)}{\rho^3}C_i - \frac{3D_i}{\rho^5}] r P_2(\cos\theta) \tag{IV.21}$$

$$u_\theta^{(i)} = [(7-4\nu_i)A_i\rho^2 + B_i + \frac{2(1-2\nu_i)}{\rho^3}C_i + \frac{D_i}{\rho^5}] r \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \tag{IV.22}$$

$$\sigma_{rr}^{(i)} = 2G^{(i)}[-6\nu_i)A_i\rho^2 + 2B_i - \frac{4(5-\nu_i)}{\rho^3}C_i + \frac{12D_i}{\rho^5}] P_2(\cos\theta) \tag{IV.23}$$

$$\sigma_{r\theta}^{(i)} = 2G^{(i)}[(7+2\nu_i)A_i\rho^2 + B_i + \frac{2(1+\nu_i)}{\rho^3}C_i - \frac{4D_i}{\rho^5}] \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \tag{IV.24}$$

où $\rho = \frac{r}{R_0}$.
Puis sont déterminées les constantes A_i, B_i, C_i et D_i (i = 1,2) grâce aux équations (IV.4) et (IV.13) en évitant les singularités en $r = 0$. A partir des conditions de déplacements des équations (IV.18), (IV.19) et (IV.20), il est clair que $A_2 = 0$ et $B_2 = \frac{1}{2}\varepsilon_e^0$. Afin d'éviter une singularité en r = 0, il est nécessaire que $C_1 = D_1 = 0$. Les quatre autres constantes sont déterminées par les quatre conditions d'interface (IV.13). D'où est déduit le module de cisaillement effectif de l'estimation de Mori-Tanaka du composite avec effets d'interface :

$$G^{hom} = \frac{G^{(1)}[5 - 8f\xi_3(5 - 7\nu_1)]}{5 - f(5 - 84\xi_1 - 20\xi_2)} \tag{IV.25}$$

avec :

$$\xi_1 = \frac{15(1 - \nu_1)(K_s^r + 2\mu_s^r)}{4H} \tag{IV.26}$$

$$\xi_2 = \frac{-15(1 - \nu_1)}{4H}[\eta_1(7 + 5\nu_2) - 8\nu_2(5 + 3K_s^r + \mu_s^r) + 7(4 + 3K_s^r + 2\mu_s^r)] \tag{IV.27}$$

$$\begin{aligned}\xi_3 =& \frac{5}{16H}\{2\eta_1^2(7 + 5\nu_2) - 4(7 - 10\nu_2)(2 + K_s^r)(1 - \mu_s^r) \\ &+ \eta_1[7(6 + 5K_s^r + 4\mu_s^r) - \nu_2(90 + 47K_s^r + 4\mu_s^r)]\}\end{aligned} \tag{IV.28}$$

$$\begin{aligned}H =& -2\eta_1^2(7 + 5\nu_2)(4 - 5\nu_1) + 7\eta_1[-39 - 20K_s^r - 16\mu_s^r + 5\nu_1(9 + 5K_s^r \\ &+ 4\mu_s^r)] + \eta_1\nu_2[285 + 188K_s^r + 16\mu_s^r - 5\nu_1(75 + 47K_s^r + 4\mu_s^r)] \\ &+ 4(7 - 10\nu_2)\{-7 - 11\mu_s^r - K_s^r(5 + 4\mu_s^r) \\ &+ \nu_1[5 + 13\mu_s^r + K_s^r(4 + 5\mu_s^r)]\}\end{aligned} \tag{IV.29}$$

où $\mu_s^r = \frac{\mu_s}{(R_0 G^{(1)})}$ et $\eta_1 = \frac{G^{(2)}}{G^{(1)}}$.
Le module de cisaillement effectif du composite dépend de la taille de l'hétérogénéité au travers des deux paramètres adimensionnés K_s^r et μ_s^r.

Remarque : Comme pour le module de compressibilité, dans les cas où λ_s et μ_s sont nuls ou quand $R \to \infty$, l'expression (IV.25) *revient à la forme classique de l'estimation du module de cisaillement effectif par le modèle de Mori-Tanaka.*

IV.2.3 Mise en évidence de l'effet de taille

Il est possible d'illustrer l'effet de taille des nano renforts sur les propriétés effectives (module de compressibilité, module de cisaillement et module de Young). A cette fin, nous considérons une matrice de module de Young $E = 900MPa$ et de coefficient de Poisson $\nu = 0,4$, renforcée par des inclusions sphériques, de module de Young $E = 1300MPa$ et de coefficient de Poisson $\nu = 0,4$. La fraction volumique de renforts considérée est de 10%. Les propriétés élastiques de surface sont, comme dans Duan et al. [Dua05c], fixées : $K_s = 12,932N/m$ et $\mu_s = -0,37558N/m$ [Mil00].

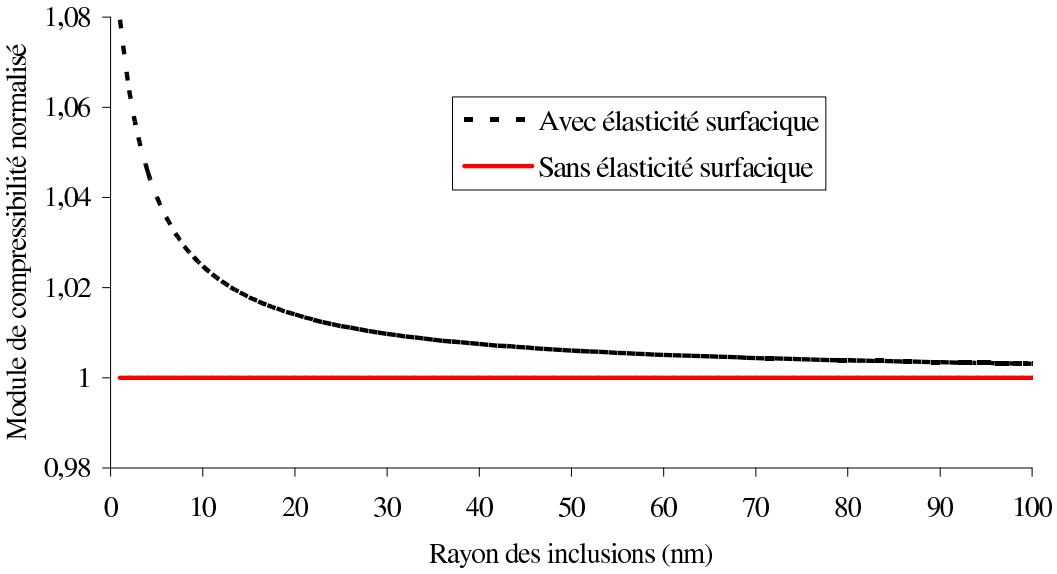


FIGURE *IV.2 - Évolution, en fonction du rayon des inclusions, du module de compressibilité effectif avec élasticité surfacique ($K_s = 12,932N/m$ et $\mu_s = -0,37558N/m$) normalisé par rapport au module de compressibilité effectif sans élasticité surfacique.*

Il apparaît clairement sur les figures IV.2, IV.3 et IV.4 que, pour un rayon inférieur à 5nm, les propriétés effectives montrent bien un effet de taille des nano renforts. Le module de compressibilité est environ 1,08 fois supérieur à celui du modèle de Mori-Tanaka classique alors que les modules de cisaillement et de Young valent environ 94% et 95% de ceux du modèle de Mori-Tanaka classique (en considérant des inclusions d'un rayon de 1nm).

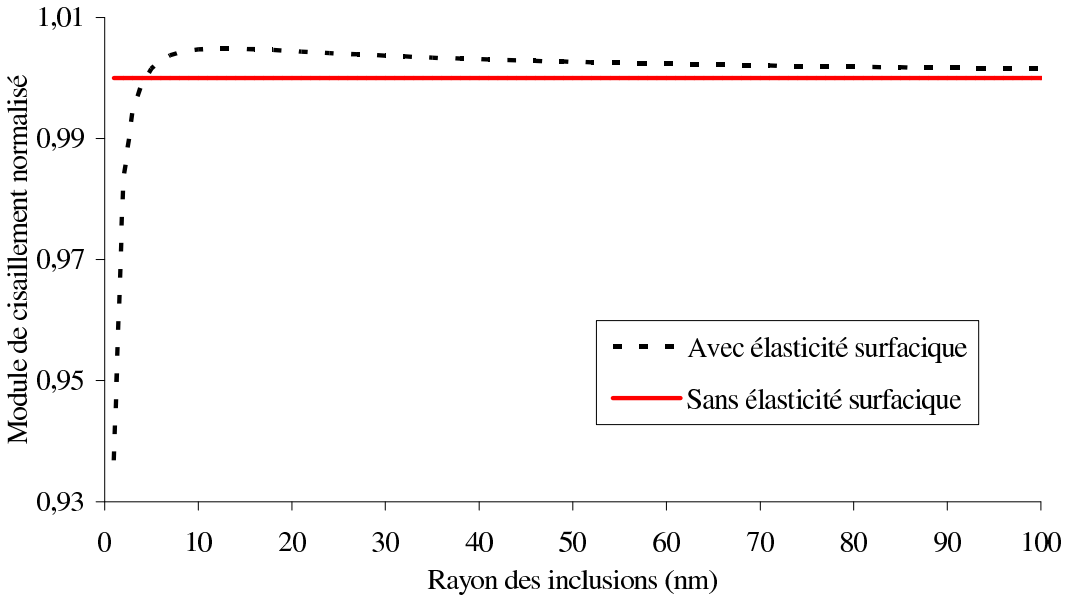


FIGURE *IV.3 - Évolution, en fonction du rayon des inclusions, du module de cisaillement effectif avec élasticité surfacique ($K_s = 12,932N/m$ et $\mu_s = -0,37558N/m$) normalisé par rapport au module de cisaillement effectif sans élasticité surfacique.*

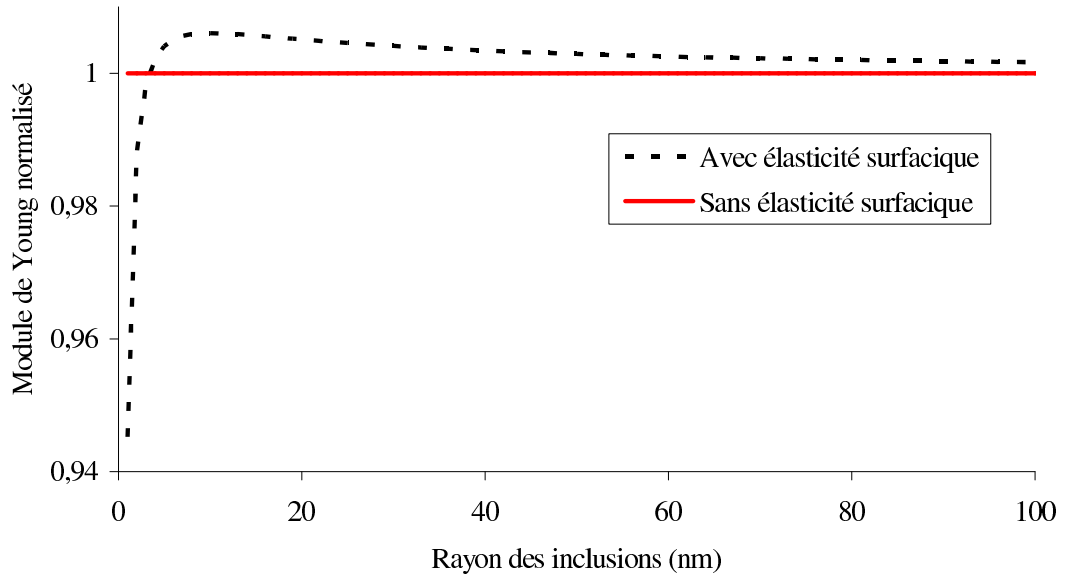


FIGURE *IV.4 - Évolution, en fonction du rayon des inclusions, du module de Young effectif avec élasticité surfacique ($K_s = 12,932N/m$ et $\mu_s = -0,37558N/m$) normalisé par rapport au module de Young effectif sans élasticité surfacique.*

Cette diminution des propriétés effectives par rapport au modèle classique est due au signe

de μ_s. Il est d'ailleurs intéressant de noter que Brisard et al. [Bri] ont montré, dans le cadre de la détermination d'une borne de type Hashin Shtrikman, que les modules effectifs de compressibilité et de cisaillement d'une interphase d'épaisseur $h \to 0$ peuvent être modélisés en relation avec des propriétés de l'interface ($K_s^{int}=\frac{2K_s\mu_s}{3h(3\mu_s-K_s)}$, $\mu_s^{int}=\frac{\mu_s}{h}$). Dans ce cas, ces propriétés élastiques de l'interface sont $K_s=\frac{Eh}{2(1-\nu)}$ et $\mu_s=\frac{Eh}{2(1+\nu)}$ et doivent être positives, E et ν étant le module de Young et le coefficient de Poisson de l'interphase. En fixant les propriétés positives d'élasticité surfacique $K_s = 12,932N/m$ et $\mu_s = 0,37558N/m$, un effet de taille est également observé sur les figures IV.5 et IV.6 pour un rayon de particule inférieur à 5nm, les modules de cisaillement et module de Young effectifs augmentant avec une diminution de rayon d'inclusion. Ce phénomène d'augmentation des propriétés effectives lié à la diminution du rayon des inclusions semble donc particulièrement adapté aux matériaux à renforts nanoscopiques. Il convient donc de tester l'aptitude de ce modèle à prédire les propriétés des nanocomposites. On notera la nécessité de disposer rapidement de moyens d'investigations expérimentales ou numériques donnant les caractéristiques élastiques surfaciques.

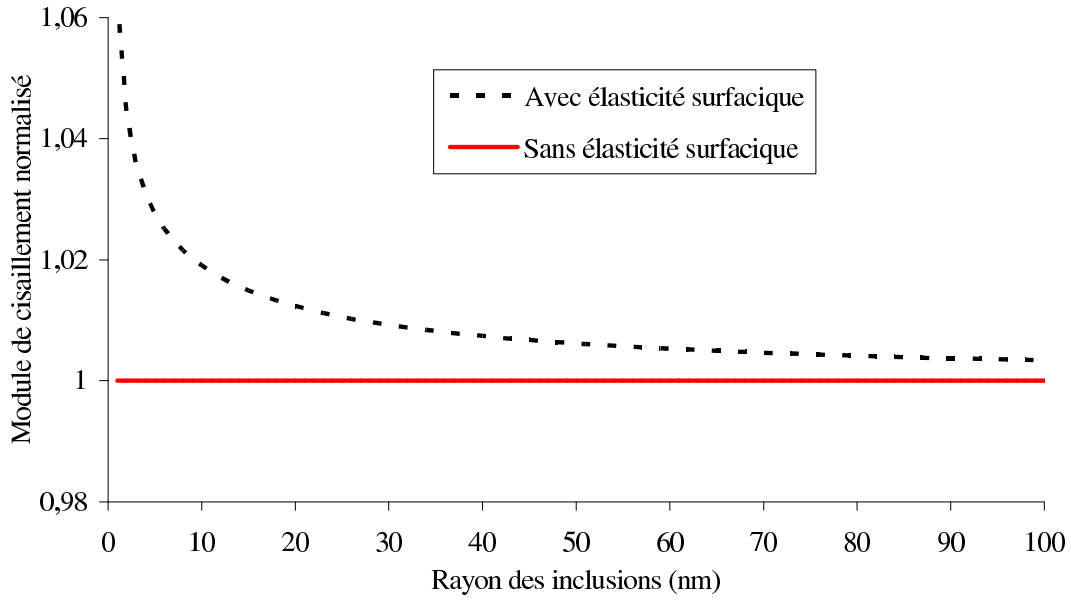


FIGURE *IV.5 - Évolution, en fonction du rayon des inclusions, du module de cisaillement effectif avec élasticité surfacique ($K_s = 12,932N/m$ et $\mu_s = 0,37558N/m$) normalisé par rapport au module de cisaillement effectif sans élasticité surfacique.*

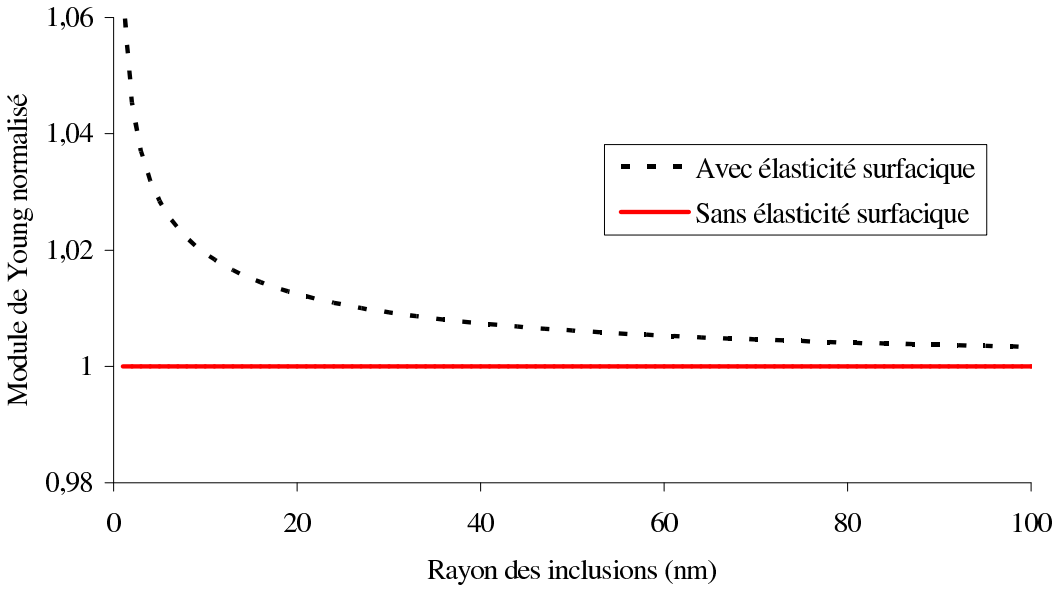


FIGURE *IV.6 - Évolution, en fonction du rayon des inclusions, du module de Young effectif avec élasticité surfacique ($K_s = 12,932N/m$ et $\mu_s = 0,37558N/m$) normalisé par rapport au module de Young effectif sans élasticité surfacique.*

IV.2.4 Confrontation du modèle de Mori-Tanaka avec interface à des données expérimentales

Nous nous proposons dans cette partie de confronter le modèle de Mori-Tanaka modifié (par la prise en compte d'une élasticité surfacique) aux données expérimentales de nanocomposites présentées dans le chapitre III et déjà comparées au modèle classique de Mori-Tanaka dans ce même chapitre. Il s'agit des résultats des travaux de Reynaud et al. [Rey01], de Liu et al. [Liu09], de Chabert [Cha02] et de Vassiliou et al. [Vas08]. Les propriétés de ces matériaux sont disponibles dans la section III.2.2 du chapitre III.

La figure IV.7 montre qu'il est possible, pour les données expérimentales tirées de Reynaud et al. [Rey01], de trouver des propriétés d'élasticité de surface par identification inverse permettant d'améliorer très légèrement les résultats de modèles comparativement à l'estimation classique de Mori-Tanaka. Cependant celle-ci n'étant déjà pas très éloignée des données expérimentales, l'amélioration apportée ne nous semble pas significative.

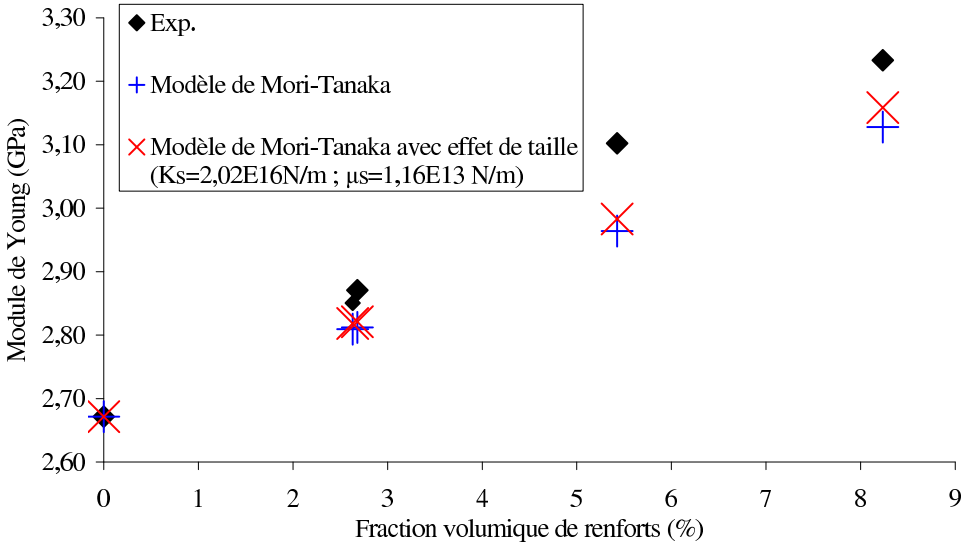


FIGURE IV.7 - *Évolution du module de Young d'un PA6 renforcé pas des nano particules de silice (12nm, 25nm et 50nm de diamètre) : confrontation entre données expérimentales (d'après Reynaud et al. [Rey01]) et estimation de Mori-Tanaka avec et sans élasticité surfacique.*

Les figures IV.8 et IV.9 illustrent les variations de modules de compressibilité effectifs avec effets de surface normalisées, dans le cas des matériaux caractérisés pas Reynaud et al. pour deux couples de rayon et fraction volumique de renforts. On y voit bien qu'il est possible de trouver des valeurs de K_s influençant fortement les propriétés effectives du nanocomposite. Toutefois, il apparaît également que ces valeurs sont très dépendantes de la taille des renforts considérés, ce qui explique l'incapacité du modèle à fournir des résultats plus probants (figure IV.7).

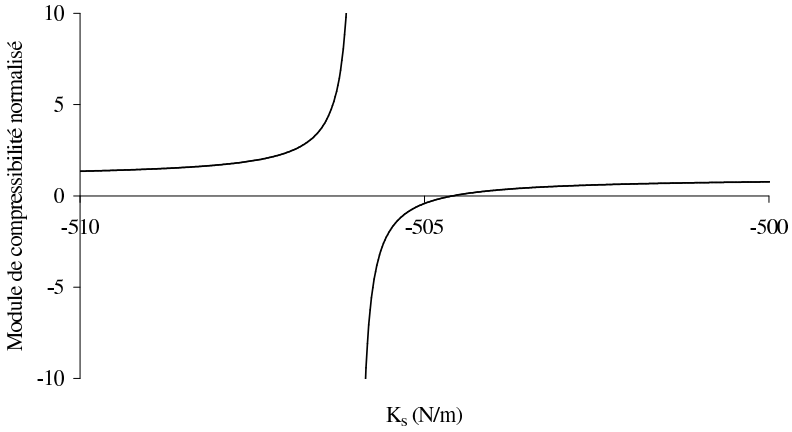


FIGURE IV.8 - *Évolution, en fonction de K_s, du module de compressibilité effectif avec élasticité surfacique normalisé par rapport au module de compressibilité effectif sans élasticité surfacique, pour 2,63% de particules d'un rayon de 6nm.*

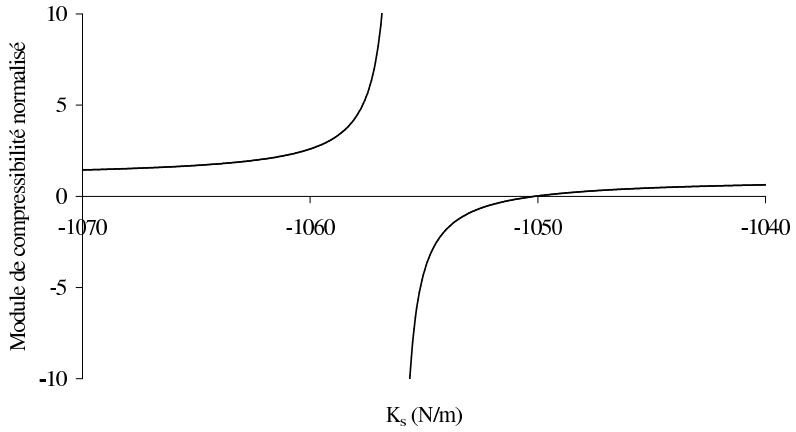


FIGURE IV.9 - *Évolution, en fonction de K_s, du module de compressibilité effectif avec élasticité surfacique normalisé par rapport à celui sans élasticité surfacique, pour 5,61% de particules d'un rayon de 12,5nm.*

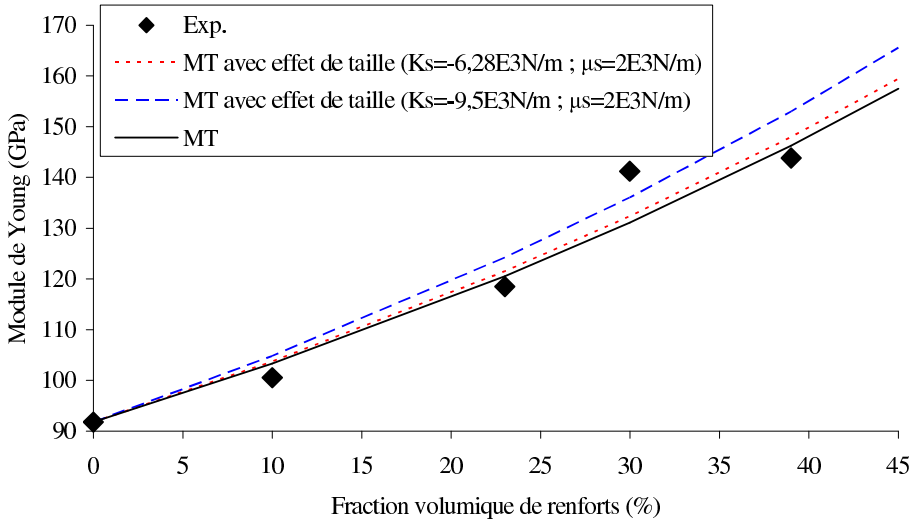


FIGURE IV.10 - *Confrontation entre données expérimentales [Liu09] et prédictions du modèle de Mori-Tanaka avec et sans élasticité surfacique pour une matrice Al renforcée par des nano particules de AlN (70nm de diamètre).*

Dans le cas des données expérimentales de Liu et al. [Liu09], la recherche de propriétés optimales de K_s et μ_s ne fournit pas non plus une amélioration significative comparativement au modèle de Mori-Tanaka (figure IV.10), la majorité des points expérimentaux étant déjà très proches des prédictions du modèle de Mori-Tanaka. On peut néanmoins trouver des propriétés d'élasticité surfacique fournissant une variation du module de Young effectif proche des données expérimentales et sensiblement supérieure à celle du modèle de Mori-Tanaka (figure IV.10).

Lorsque l'on s'intéresse à des données expérimentales de Vassiliou et al. [Vas08] et Chabert et al. [Cha02] pour lesquelles l'estimation de Mori-Tanaka est éloignée (figures IV.11 et IV.12), il apparaît qu'aucune valeur de caractéristiques élastiques surfaciques ne fournit de résultats sensiblement meilleurs que l'estimation de Mori-tanaka classique. En effet, les particules présentes dans les matériaux caractérisés par Chabert sont trop grosses (100nm) pour montrer un effet de taille et celles présentes dans les matériaux caractérisés par Vassiliou et al. étant rigides, les effets présents à l'interface matrice/inclusion ne sont pas forcément prépondérants sur le comportement effectif du nanocomposite.

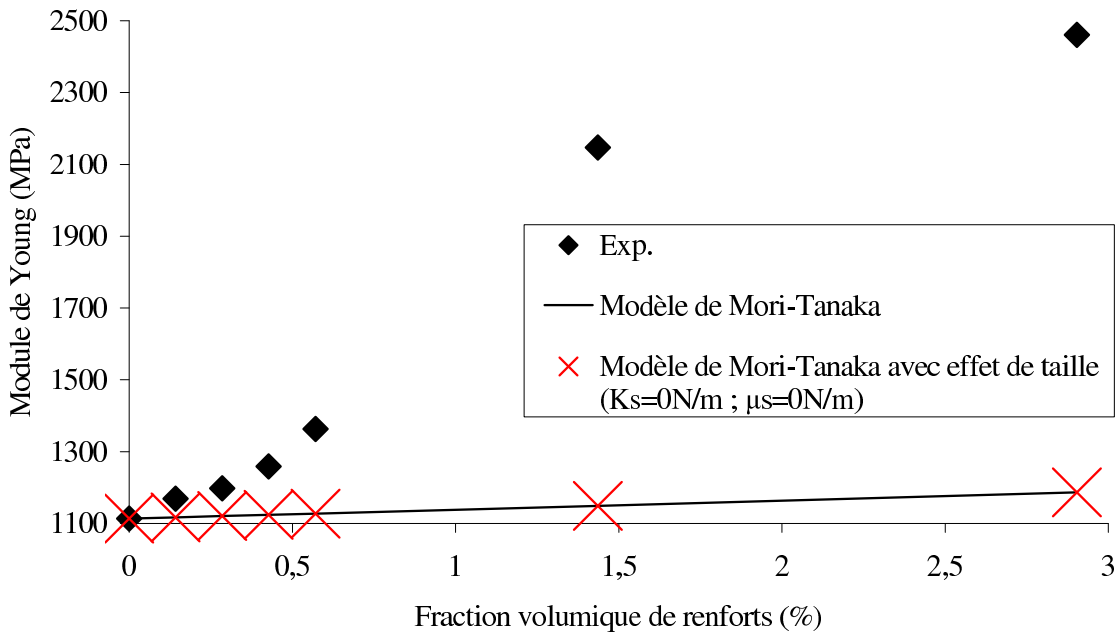


FIGURE IV.11 - *Confrontation entre données expérimentales (d'après Vassiliou et al. [Vas08]) et prédictions du modèle de Mori-Tanaka avec et sans élasticité surfacique pour une matrice polypropylène renforcée par des nano particules de carbone (de 2 à 3nm de diamètre).*

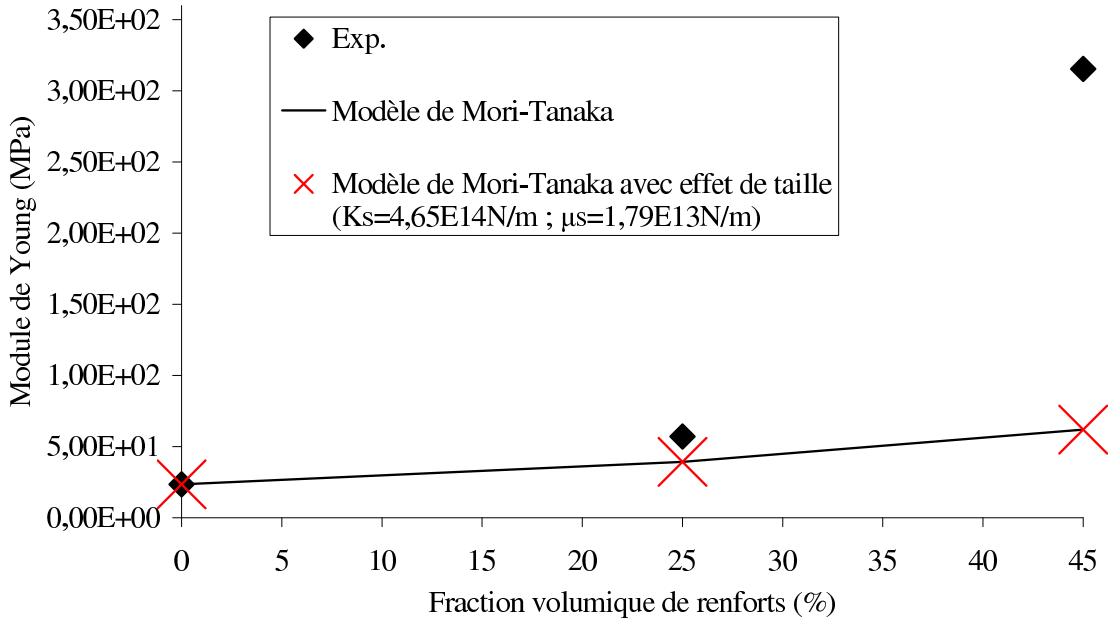


FIGURE *IV.12 - Comparaison entre les données expérimentales (d'après Chabert et al. [Cha02]) d'un P(S-ABu) renforcé par des nano particules de silice (100nm de diamètre) et les prédictions du modèle de Mori-Tanaka avec et sans élasticité surfacique.*

IV.3 Renforts sphéroïdaux : prise en compte d'interface

Bien qu'il existe des modélisations d'interphase dans le cas des renforts non sphériques, ces méthodes sont de nature semi empirique et ne sont pas présentées ici. Néanmoins, nous en résumons en annexe C les principales en comparant leurs prédictions à nos données expérimentales. La présente section se focalise plus sur la prise en compte des effets d'interface. L'extension aux nanocomposites à renforts sphéroïdaux du modèle développé par Duan et al. [Dua05b] se heurte encore à de nombreuses difficultés (seules quelques études récentes tentent quelques propositions non encore concluantes [Dua05a], [Sha07]). Compte tenu de ces difficultés, nous proposons simplement dans cette section d'étendre le domaine d'application des développements récents de Lequang et He [Le 08], qui ont travaillé sur la formulation d'une borne de type Voigt [Voi89], en y incluant des effets d'interface. Dans le cas particulier des inclusions de formes sphériques ou cylindriques, le modèle proposé par ces auteurs permet de prendre en compte une élasticité surfacique du type de celle introduite par Gurtin et Murdoch [Gur75]. Les contraintes liées à cette élasticité surfacique ont déjà été présentées (équations (IV.3) et (IV.4)) au paragraphe IV.1, tout comme l'équilibre statique d'une surface ∂V dans l'équation (IV.5) du paragraphe IV.2.2.

En posant :

$$\mathbb{T} = \underline{\underline{P}} \overline{\otimes} \underline{\underline{P}} \tag{IV.30}$$

$\underline{\underline{P}}$ étant la notation dans la littérature dédiée aux interfaces, pour l'identité tangentielle $\underline{\underline{1}}_T$, les déformations surfaciques $\underline{\underline{\varepsilon}}^s$ à l'interface s'écrivent :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^s = \mathbb{T} : \underline{\underline{\varepsilon}}^{(i)} = \mathbb{T} : \underline{\underline{\varepsilon}}^{(0)} \tag{IV.31}$$

$\underline{\underline{\varepsilon}}^{(i)}$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}^{(0)}$ sont les tenseurs de déformations dans l'inclusion et dans la matrice.

S'appuyant sur l'équation généralisée de Young-Laplace (IV.5), Lequang et He [Le 08] ont établi l'expression de l'énergie potentielle $U(\underline{\widetilde{u}})$ associée au champ de déplacement cinématiquement admissible $\widetilde{u}$:

$$\begin{aligned} U(\underline{\widetilde{u}}) = \frac{1}{2}\int_\Omega \widetilde{\varepsilon} : \mathbb{C} : \widetilde{\varepsilon} dV + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{p}\int_{\partial V} \widetilde{\varepsilon}^s : \mathbb{C}^s : \widetilde{\varepsilon}^s dS \\ \geq \frac{1}{2} vol(\Omega)\varepsilon_0 : \mathbb{C} : \varepsilon_0 \end{aligned} \tag{IV.32}$$

Ce qui permet d'aboutir à une relation du type "borne de Voigt" :

$$\varepsilon_0 : [\overline{\mathbb{C}} + \mathbb{Q}] : \varepsilon_0 \geq \varepsilon_0 : \mathbb{C}^{hom} : \varepsilon_0 \tag{IV.33}$$

où les tenseurs d'ordre quatre $\overline{\mathbb{C}}$ et $\mathbb{Q}$ sont définis par :

$$\overline{\mathbb{C}} = f_{(0)}\mathbb{C}_{(0)} + \sum_{i=1}^{p} f_{(i)}\mathbb{C}_{(i)} \tag{IV.34}$$

$$\mathbb{Q} = \frac{1}{vol(\Omega)} \sum_{i=1}^{p} \int_{\partial V} \mathbb{T} : \mathbb{C}^s : \mathbb{T} dS \tag{IV.35}$$

$$\mathbb{C}^s = K_s \underline{\underline{1}}_T \otimes \underline{\underline{1}}_T + 2\mu_s (\mathbb{T} - \frac{1}{2} \underline{\underline{1}}_T \otimes \underline{\underline{1}}_T) \tag{IV.36}$$

Il est évident que lorsqu'aucun effet d'interface n'est pris en compte ($\mathbb{C}^s = 0$), $\mathbb{Q}$ vaut 0, IV.33 conduit alors à la borne classique de Voigt.

A la différence du terme $\overline{\mathbb{C}}$ qui ne fait pas intervenir la forme des inclusions considérées, le terme $\mathbb{Q}$ correspondant à la contribution de l'interface, en dépend et a été déterminé par Lequang et He [Le 08] pour des inclusions sphériques et cylindriques.

De manière à estimer cette nouvelle borne de Voigt dans le cas des inclusions sphéroïdales (requises pour les nano plaquettes), nous considérons une inclusion occupant un domaine Ω_I de forme sphéroïdale (figure IV.13), d'axe de révolution $\underline{e}_3$ et de propriétés élastiques $K^{(1)}$ et $G^{(1)}$ (ou $E_{(1)}$ et $\nu_{(1)}$), plongée dans une matrice de propriétés élastiques $K^{(0)}$ et $G^{(0)}$ (ou $E_{(0)}$ et $\nu_{(0)}$). La géométrie de cette inclusion sphéroïdale est définie par le demi-axe a (suivant $\underline{e}_3$) et le demi-axe b (suivant $\underline{e}_1$ et $\underline{e}_2$). $a > b$ correspond à un sphéroïde allongé tandis que $a < b$ est associé à un sphéroïde aplati.

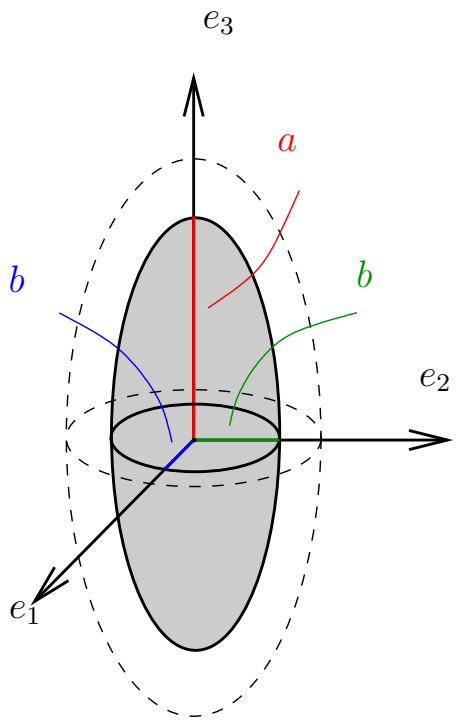


FIGURE *IV.13 - Définition des demi-axes d'un sphéroïde.*

Comme au chapitre III, le V.E.R. du composite est constitué d'une matrice renforcée d'inclusions sphéroïdales (figure III.1, chapitre III) aléatoirement orientées. Il sera donc nécessaire d'évaluer le tenseur $\mathbb{Q}$ dans le cas des sphéroïdes. Il est donc judicieux d'introduire le système

de coordonnées sphéroïdales caractérisé par λ, φ, θ et défini, dans le système de coordonnées cylindriques (ρ, θ, z) et cartésien (x_1, x_2, x_3) par :

$$\begin{cases} x_1 = b\sin(\varphi)\cos(\theta) \\ x_2 = b\sin(\varphi)\sin(\theta) \\ x_3 = a\cos(\varphi) \end{cases} \qquad \begin{cases} \rho = b\sin(\varphi) \\ \theta = \theta \\ x_3 = a\cos(\varphi) \end{cases} \tag{IV.37}$$

Pour un sphéroïde allongé, on pose les demi-axes $a = c\cosh(\lambda)$ et $b = c\sinh(\lambda)$, les iso-λ surfaces définissant les sphéroïdes. Pour un sphéroïde aplati, les iso-λ surfaces définissent des sphéroïdes de demi-axes $a = c\sinh(\lambda)$ et $b = c\cosh(\lambda)$. L'iso-surface λ définit le bord du sphéroïde. Les vecteurs unitaires de la base sphéroïdale (figure IV.14) sont :

$$\begin{cases} \underline{e}_\lambda = \dfrac{1}{L_\lambda}\left\{b\sin(\varphi)\ \underline{e}_\rho + a\cos(\varphi)\ \underline{e}_3\right\} \\ \underline{e}_\varphi = \dfrac{1}{L_\lambda}\left\{b\cos(\varphi)\ \underline{e}_\rho - a\sin(\varphi)\ \underline{e}_3\right\} \\ \underline{e}_\theta = \underline{e}_\theta \end{cases} \tag{IV.38}$$

avec $L_\lambda = \sqrt{a^2\sin^2(\varphi) + b^2\cos^2(\varphi)}$, $\theta \in [0, 2\pi]$, $\varphi \in [0, \pi]$ et $\underline{e}_\rho = \cos(\theta)\underline{e}_1 + \sin(\theta)\underline{e}_2$.

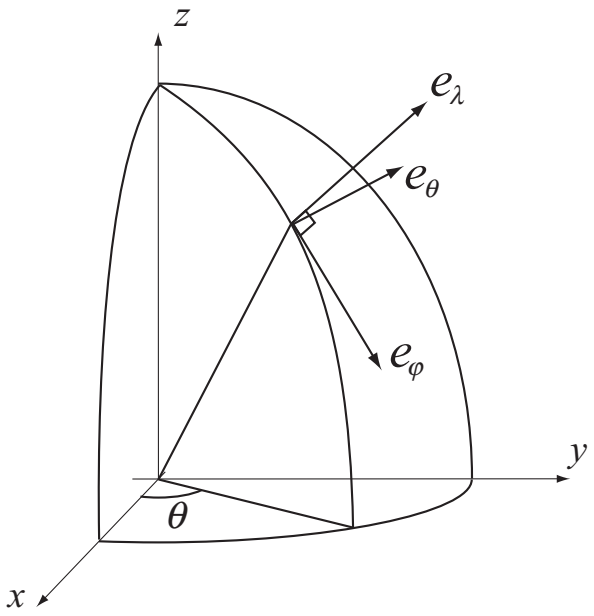


FIGURE *IV.14 - Repère sphéroïdal dans le cas d'un sphéroïde allongé.*

Pour l'évaluation du tenseur $\mathbb{Q}$ dans le cas d'inclusions sphéroïdales, il importe de connaître l'élément de surface dS associé à une surface sphéroidale :

$$\int_{\partial V} dS = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} bL_\lambda \sin\varphi \; d\varphi d\theta \tag{IV.39}$$

Le vecteur normal $\underline{n}$ à la surface est dans le cas du sphéroïde considéré $\underline{e}_\lambda$. S'agissant du tenseur $\mathbb{Q}$, nous avons tenté de l'évaluer analytiquement à l'aide du logiciel Maple. Cependant, il n'a été possible que de réussir l'intégration analytique sur φ. Celle sur θ doit être approximée numériquement. Nous avons été amenés à tester les différents méthodes d'intégration disponibles. Celles-ci se sont révélées assez précises dans le cas d'inclusions sphériques pour lesquelles la solution analytique est connu [Le 08], la méthode des trapèzes ayant été retenue.
Compte tenu de la symétrie sphéroïdale des inclusions, le tenseur $\mathbb{Q}$ dispose des symétries isotropes transverses, il en est donc de même pour $\overline{\mathbb{C}} + \mathbb{Q}$. Afin d'avoir une estimation de cette borne de Voigt, dans le cas d'une matrice renforcée par des sphéroïdes de même forme et mêmes propriétés élastiques, orientés de manière aléatoire, le résultat de l'intégration de $\mathbb{Q}$ est moyenné sur toutes les orientations possibles des sphéroïdes en se servant des résultats (III.18), (III.19), (III.24) et (III.25) (comme nous l'avions déjà fait dans le chapitre III). Le résultat de cette moyenne est un tenseur isotrope $\mathbb{C}_{VS}^{hom}$ dont peut être déduit le module de Young effectif du matériau considéré.

IV.4 Comparaison entre le modèle de Voigt avec élasticité surfacique et nos résultats expérimentaux

Nous proposons ici de confronter les prédictions du modèle de Voigt avec élasticité surfacique précédemment exposé, aux données expérimentales du nanocomposite caractérisé dans le chapitre II. Le résultat d'intégration de l'équation (IV.35), permettant d'obtenir les propriétés effectives du nanocomposite, fournit, même par la méthode des trapèzes, des équations beaucoup trop longues (plusieurs pages) aussi bien pour le module de compressibilité que pour le module de cisaillement. Ces équations ne sont pas aisées pour la mise en œuvre d'une identification inverse des propriétés d'interface à partir de résultats expérimentaux. Le rapport d'aspect des nano plaquettes présentes dans le nanocomposite considéré étant égal à $\omega = 0,25$ (voir chapitre II), nous avons décidé d'effectuer des développements limités, autour de $\omega = 0,25$, des modules de compressibilité et de cisaillement homogénéisés. Il en résulte :

$$\begin{aligned} K_{VS}^{hom} =& (1-f_{(1)})K_{(0)} - 0,2.10^{-9}(1-f_{(1)})G_{(0)} + f_{(1)}K_{(1)} - 0,2.10^{-9}f_{(1)}G_{(1)} \\ &+ \frac{35357836 f_1 K_s}{a} + \frac{35408551 f_1 \mu_s}{a} - \frac{131862926,5 f_1 K_s \omega}{a} - \frac{132040745,8 f_1 \mu_s \omega}{a} \end{aligned} \tag{IV.40}$$

$$G_{VS}^{hom} = (1 - f_{(1)})G_{(0)} + f_{(1)}G_{(1)} - \frac{79064409,85 f_1 \mu_s \omega}{a} - \frac{79197774,75 f_1 K_s \omega}{a} + \frac{21237523,4 f_1 K_s}{a} + \frac{21199487 f_1 \mu_s}{a} \tag{IV.41}$$

Rappelons à présent que les propriétés élastiques de la matrice sont un module de Young $E = 900MPa$ et un coefficient de Poisson $\nu = 0.4$ et celles des nano plaquettes de MMT E = 178GPa et $\nu = 0.2$ (voir Fornes et al. [For03]). Comme nous l'avons déjà fait au chapitre III, les nano plaquettes peuvent être assimilées à des sphéroïdes aplatis de dimensions de demi-axes $a = 100nm$ et $b = 25nm$.

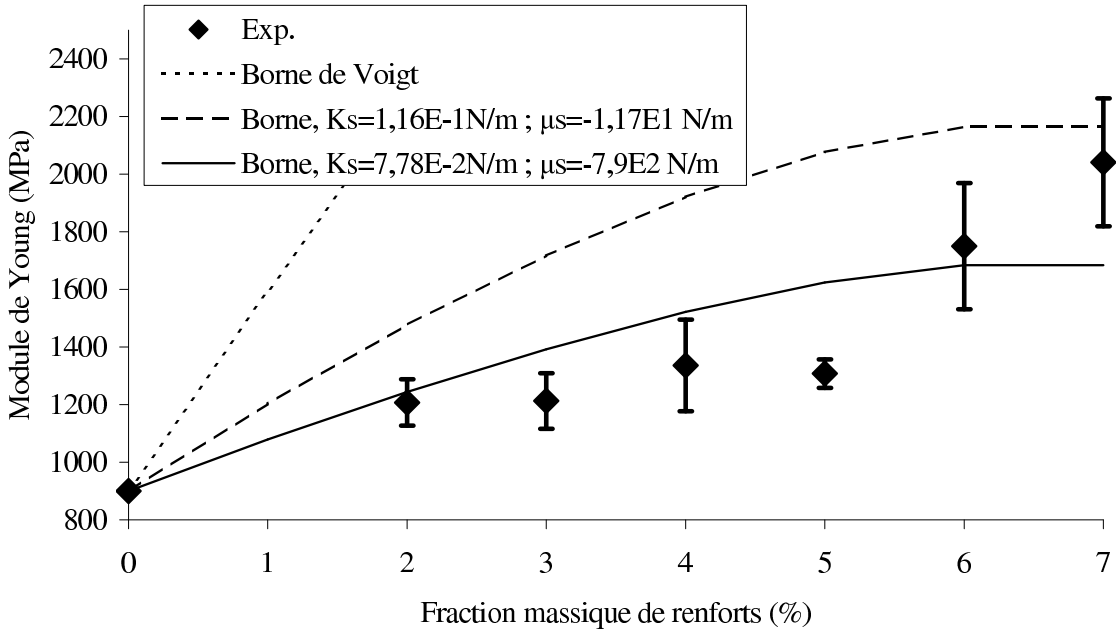


FIGURE IV.15 - *Comparaison des données expérimentales d'un polypropylène renforcé par des nano plaquettes de MMT aux résultats de modélisations avec élasticité surfacique et à la borne de Voigt.*

Dans un premier temps, et n'ayant aucune information sur les propriétés d'élasticité surfacique du matériau considéré, nous avons choisi de considérer des propriétés typiques généralement utilisées dans les références bibliographiques spécialisées (Duan et al. [Dua05b], Sharma et al. [Sha04]). Il s'agit des couples de valeurs $K_s = -5,457N/m$; $\mu_s = -6,2178N/m$ et $K_s = 12,932N/m$; $\mu_s = -0,37558N/m$ (issus des calculs de Miller et Shenoy [Mil00]). Cependant, les résultats de simulations avec ces valeurs d'élasticité surfacique ne fournissent pas de bons résultats, le premier couple de valeurs donnant des modules de Young négatifs et le second couple des modules de Young beaucoup trop élevés, supérieurs au million de MPa et donc trop supérieurs à la borne de Voigt sans effet de surface. Très peu de publications fournissent une caractérisation des propriétés d'élasticité surfacique, certains auteurs, notamment

Miller et Shenoy [Mil00] et Dingreville et al. [Din05] [Din07] [Din09], les ont toutefois évaluées par des calculs atomistiques. Ce manque de données concernant l'élasticité surfacique et le fait qu'une borne de type Voigt soit une borne supérieure, nous ont conduit à la recherche d'un couple de valeur de K_s et μ_s capable de fournir une estimation par valeurs supérieures des données expérimentales, tout en étant moins raide que la borne classique de Voigt. Comme on peut le voir sur la figure (IV.15), la borne de Voigt classique, comme on pouvait s'y attendre, surestime nettement les valeurs du module de Young. Toutefois les valeurs $K_s = 1,16.10^{-1}N/m$ et $\mu_s = -1,17.10^{-1}N/m$ permettent d'avoir une borne comprise entre la borne classique de Voigt et les données expérimentales. Ce résultat montre qu'en fonction des propriétés de l'élasticité surfacique présente à l'interface matrice/inclusion, la borne avec effet d'interface peut être plus raide ou plus souple que la borne classique de Voigt. Les valeurs $K_s = 7,78.10^{-2}N/m$ et $\mu_s = -7,9.10^{-2}N/m$ permettent même d'avoir une relative bonne proximité entre les résultats expérimentaux et les simulations. Ces résultats montrent la pertinence de l'élasticité surfacique dans la modélisation du comportement des nanocomposites, mais soulignent également la nécessité de disposer de moyens d'investigations donnant accès aux caractéristiques surfaciques K_s et μ_s.

IV.5 Conclusions

Ce chapitre a pour une grande partie été consacré à l'intégration de contraintes interfaciales dans les modélisations micromécaniques. Le but principal visé est de rendre compte des effets de taille d'inclusion. La méthode principalement mise en œuvre a consisté à la prise en compte d'une élasticité surfacique à l'interface entre la matrice et les inclusions.

Cette voie de modélisation trouve son origine dans le fait que les propriétés de tout corps sont différentes au niveau de sa surface, ce qui n'engendre, généralement, pas de modifications sur les propriétés effectives du dit corps lorsque les constituants sont massifs mais devient prépondérant dans le cas des nanocomposites. Partant de cette constation, les développements récents de la littérature montrent qu'il est possible d'étendre des modèles classiques d'homogénéisation linéaire en leur adjoignant une phase supplémentaire (interphase). Les propriétés de cette phase ne sont cependant pas connues ; celles-ci peuvent toutefois être déterminées par différentes techniques comme la dynamique moléculaire. Une autre possibilité, qui est un axe de recherche intense dans la littérature de ces dernières années, consiste à incorporer aux modèles classiques d'homogénéisation une interface (matrice/inclusion) possédant une élasticité surfacique telle que celle introduite par Gurtin et Murdoch [Gur75].

Comme nous l'avons illustrée, la prise en compte d'une interphase fournit de bons résultats dans le régime élastique (modèle de Ji [Ji02] exposé en annexe C) mais s'avère un peu moins bonne dans l'estimation des contraintes seuil (modèle de Pukanszky et al. [Puk99], cf. annexe C). Concernant les modèles avec élasticité surfacique, l'extension du modèle de Mori-Tanaka

par Duan et al. [Dua05b] dans le cas des renforts sphériques est tout à fait attrayante. Elle ne montre cependant pas de nette amélioration des prédictions de Mori-Tanaka lorsque l'on confronte ces prédictions à des données expérimentales. Enfin, la borne de type Voigt mise en œuvre dans le cadre de cette thèse pour des inclusions sphéroïdales permet, sous réserve de bien choisir les propriétés d'élasticité surfacique, d'obtenir une borne de type Voigt plus appropriée aux contexte des nanocomposites, voire même d'avoir une relative bonne adéquation entre les données expérimentales et les résultats de simulations.

Tout l'enjeu de la modélisation avec prise en compte d'effet de taille, ne serait-ce que dans le cas de nano renforts sphériques, réside dans une meilleure connaissance des mécanismes à l'origine de cet effet de taille (d'interphase ou d'élasticité surfacique) ainsi que des moyens de leur quantification. En effet, il manque, toujours à l'heure actuelle, trop d'informations sur les origines de l'effet de taille des nano charges pour mener de bonnes simulations des propriétés effectives des nanocomposites. Par exemple, dans le cas de nanocomposites à renforts sphériques rigides, Marcadon [Mar05] montre que l'interphase peut être plus souple que la matrice, ce qui reste un résultat un peu surprenant.

Devant le nombre de paramètres nécessaires à la caractérisation des interphases : leurs tailles, leurs propriétés mécaniques ou encore le fait que ces propriétés évoluent graduellement ou non ; les modélisations intégrant une élasticité surfacique nous semblent plus appropriées dans le cas des nanocomposites. De plus, il est tout à fait envisageable d'utiliser l'ensemble des modèles d'homogénéisation en y incluant une élasticité surfacique, même s'il existe encore actuellement des difficultés d'ordre théorique très importantes.

Conclusions générales et perspectives

Comme cela a été illustré au chapitre I, les nanocomposites, quel que soit leur type de renforts (sphériques, tubullaires ou plaquettaires), offrent pour de faibles fractions volumiques d'inclusions, généralement inférieures à 10%, des propriétés physiques et notamment mécaniques particulièrement intéressantes, avec un gain en poids significatif comparativement aux composites classiques. L'ensemble des caractérisations expérimentales menées dans le cadre de cette thèse sur un PP renforcé par des nano plaquettes de MMT ont permis de mettre en évidence une forte augmentation de rigidité par rapport à la matrice pure. Les fractions volumiques mises en jeu sont très faibles (inférieures à 3%) mais permettent d'obtenir une augmentation significative des propriétés aussi bien élastiques (un module de Young plus de deux fois supérieur à celui de la matrice) que plastiques (une contrainte seuil environ 2,5 fois supérieure à celle de la matrice). Compte tenu de la plage de fractions volumiques de nano plaquettes mises en jeu (de 2% à 7%), ces résultats constituent une base de données suffisante pour valider des modélisations prédictives du comportement de cette nouvelle classe de matériaux.

L'échelle nanoscopique et la forme des renforts sont sans doute responsables des spectaculaires propriétés mécaniques des nanocomposites. La modélisation de la variation du module de Young en fonction de la fraction volumique n'a pu être menée à l'aide de la borne de Ponte Castañeda et Willis [Pon95], en accord avec les données expérimentales, dans le cas d'une distribution spatiale sphérique de renforts sphéroïdaux, qu'au prix d'un choix de rapport d'aspect de l'ordre de 0,013. Ce résultat conforte l'idée que la forme des renforts entraîne, au moins partiellement, un pouvoir renforçant assez marqué des plaquettes pour de très faibles taux de renforts. Le comportement non linéaire sous sollicitation de traction uniaxiale a été modélisé en adoptant l'approche incrémentale de Hill associée à la borne de Ponte Castañeda et Willis. Des développements effectués ainsi que des simulations réalisées, il apparaît que cette modélisation incrémentale fournit une relative bonne adéquation avec les données expérimentales du comportement non linéaire des matériaux étudiés. Ces résultats suggèrent, en effet, que la microstructure du matériau est susceptible d'évoluer avec la fraction volumique de renforts. Ils indiquent également les limitations des modèles classiques.

Allant au delà des modèles permettant la prise en compte d'une interphase entre renforts et matrice, nous avons un peu privilégié les modèles d'interface [Sha04], [Dua05b], [Le 08] pour la modélisations des propriétés élastiques macroscopiques. Ce type de modèle traduit bien les effets

de taille dus au rapport surface/volume très important dans le cas des nanocomposites, tout en requérant peu de paramètres. La mise en œuvre de ces modèles dans le cas de renforts sphériques a cependant mis en évidence l'importance de la détermination des caractéristiques de l'élasticité surfacique associée aux interfaces. De plus, s'agissant des matériaux à renforts plaquettaires de taille nanoscopique, peu de modèles sont actuellement disponibles. Nos efforts ont seulement porté sur la borne supérieur d'ordre 1 qui a pu être développée pour des inclusions sphéroïdales avec interface.
Enfin, ce travail ouvre naturellement de nombreuses perspectives parmi lesquelles on pourra mentionner :

- Une étude expérimentale plus approfondie portant sur la mise en évidence et la caractérisation des effets de taille ainsi qu'une caratérisation de l'endommagement de nanocomposites à renforts plaquettaires.
  Les données expérimentales sur les nanocomposites sont vraiment très rares et une caractérisation sous sollicitatons cycliques permettrait de caractériser l'endommagement de ces matériaux. La modélisation de cet endommagement prendrait appui sur de telles données.

- Une meilleure identification des matériaux étudiés, notamment des propriétés interfaciales. Du point de vue des techniques d'homogénéisation mises en œuvre, il serait intéressant dans le domaine non linéaire de mieux rendre compte du comportement en y incorporant le comportement interfaciale. La méthode de Hill fournirait alors des résultats probablement plus proches des données expérimentales disponibles.

- Le développement, à plus ou moins long terme, d'une approche véritablement multi-échelle. Cette approche ferait le parcours de l'échelle nanoscopique des renforts à l'échelle macroscopique de l'échantillon.

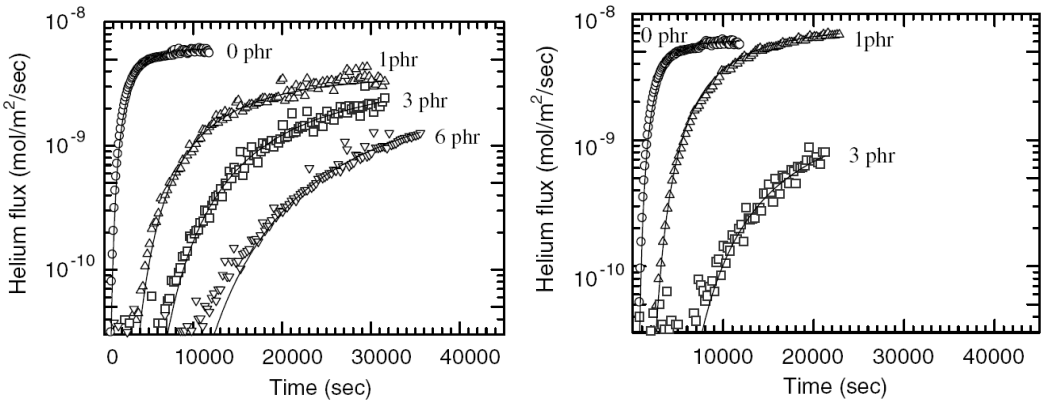
Annexe A

Compléments du chapitre I

Outre l'amélioration des propriétés mécaniques (cf. chapitre I) les nano charges permettent d'avoir des propriétés de barrière aux gaz et de retardeur de feu bien supérieures aux composites classiques.

A.1 Propriétés barrières

Les nanocomposites à renforts plaquettaires ont la particularité d'offrir par rapport à une matrice pure une diminution de la perméabilité aux gaz de 50% à 500% pour seulement 3% de fraction massique de nanoplaquettes. Cette propriété a motivé les recherches sur les films alimentaires à matrice polymère et renforts de nanoplaquettes d'argile, la limitation de la perméabilité à l'oxygène étant recherchée dans le domaine alimentaire ([Cam03],[Nan02]). Toshio Ogasawara et al. [Oga06] ont étudié la perméabilité d'une résine epoxy renforcée par deux types de nano plaquettes de Montmorillonite différentes. Il apparaît clairement sur les figures A.1 a et b que les nano plaquettes (pour les deux types testés) réduisent la perméabilité du matériau à l'Helium par rapport à la matrice pure. Plus la fraction massique de nano plaquettes (de 1% à 3% sur les figures) est élevée, plus la perméabilité du nanocomposite diminue. Le facteur de forme élevé des argiles est responsable de cette réduction importante de la perméabilité aux gaz, ceci en relation avec la tortuosité du chemin de diffusion (figure A.2, voir Gloaguen et al. [Glo07]).



(a) epoxy/nanomer (b) epoxy/nanofil

FIGURE *A.1 - Flux d'Helium au travers de nanocomposites epoxy/nanomer et epoxy/nanofil pour différentes fractions massiques de renforts. (d'après Ogasawara et al. [Oga06])*

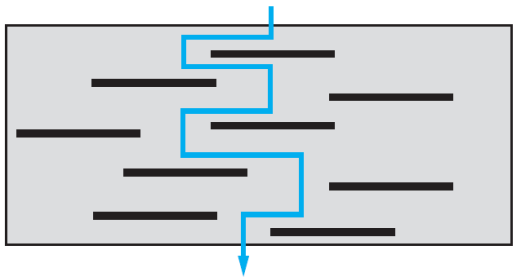


FIGURE *A.2 - Tortuosité du chemin de diffusion.*

A.2 Propriétés de retard au feu

L'addition de produits anti-feu aux polymères répondant à des applications particulières, notamment dans le domaine du bâtiment, est onéreuse et surtout ne répond plus aux normes internationales environnementales. Les nanocomposites à matrice polymère et renforts de feuillets de silicate offrent une bonne amélioration des propriétés de résistance au feu par rapport aux polymères purs. Ce constat a motivé de nombreux travaux dans ce domaine ([Glo07], [Gil00a], [Gil00b], [Por00]).

La méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu est le cône calorimètre. Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release), la chaleur de combustion (Hc), la production de monoxyde de carbone et de fumée (SEA : Specific Extinction Area). Les taux de chaleur libérée moyens et surtout maxima sont les paramètres significatifs

de la résistance au feu ([Bab92]). Dans leur étude (voir tableau A.1), Gilman et al. ([Gil00a]) illustrent quelques caractéristiques de propriétés au feu de nanocomposites à renforts plaquettaires, dont la montmorillonite modifiée organiquement pour des matrices Pa6, polypropylène greffé anhydride maléique et polystyrène. Dans chacun de ces cas, le maximum de HRR diminue fortement (50% à 75%), alors que Hc et la formation de monoxyde de carbone ne montrent que de faibles évolutions.

Nanocomposites	Taux de résidu *(%)*	HRR maximale *(kW/m^2)*	HRR moyenne *(kW/m^2)*	H_c moyenne *(MJ/kg)*	Chaleur totale libérée *(MJ/m^2)*	SEA moyenne *(m^2/kg)*	Taux moyen de CO libéré *(kg/kg)*
Polyamide 6 pur	1.0	1 011	6O3	27	413	197	0.01
Polyamide 6- 2%wt argile exfoliée	3.0	686	390	27	406	251	0.01
Polyamide 6- 5%wt argile exfoliée	5.7	378	304	27	397	296	0.02
Polystyrène pur	0	1 118	703	29	102	1 464	0.09
Polystyrène- 3%wt argile non miscible	3.2	1 080	715	29	96	1 836	0.09
Polystyrène- 3%wt argile intercalée	3.7	567	444	27	89	1 727	0.08
Polypropylène greffé anhydride maléique pur	0	2 028	861	38	219	756	0.04
Polypropylène greffé anhydride maléique + 5%wt argile intercalée	8.0	922	651	37	179	994	0.05

HRR : taux de chaleur libérée (Heat Rate Released).

H_c : chaleur de combustion.

SEA : aire d'extinction des fumées (Specific extension area).

TABLE *A.1 - Propriétés au feu de différents nanocomposites : résultats obtenus au cône de calorimétrie (flux de chaleur : $35k/m^2$). ([Gil00a])*

Remarque : Les nanocomposites à matrice polymère et renforts de plaquettes de silicate offrent également une amélioration de la stabilité thermique par rapport à la matrice pure. L'étude de Blumstein ([Blu65]) en 1965 montre qu'un PMMA renforcé par des feuillets d'argile intercalés (10% en masse) résiste à une dégradation thermique là, où, dans les mêmes conditions, la matrice PMMA pure est complètement dégradée.

Annexe B

Compléments du chapitre III

B.1 Présentation du modèle de Mori-Tanaka

Particulièrement adapté aux microstructures de type matrice-inclusions, ce schéma d'homogénéisation rend compte des intéractions entre les différentes phases constituant le matériau. Considérons une distribution de N familles d'inclusions ellipsoïdales tel qu'il n'est pas possible de négliger les interactions entre matrice et inclusions et inclusions entre elles. Le V.E.R. (figure III.1 du chapitre III) est soumis à des conditions de déformation uniforme au bord $\underline{\underline{E}}$. L'approche consiste à plonger chaque famille d'inclusions (représentée par une inclusion équivalente) dans un milieu élastique, de mêmes propriétés élastiques $\underline{\underline{C}}^0$ que la matrice et soumis à l'infini à un champ de déformation homogène $\underline{\underline{E}}^0$ qu'il s'agit de déterminer. D'après les résultats du problème de l'inclusion équivalente d'Eshelby, la déformation dans une phase "r" s'écrit alors :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^r = [\mathbb{I} + \mathbb{P}^0_{I_r} : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0)]^{-1} : \underline{\underline{E}}^0 \tag{B.1}$$

où le tenseur d'ordre quatre $\mathbb{P}^0_{I_r}$ est le tenseur de Hill, possédant les symétries $\mathbb{P}^0_{I_{r_{ijkl}}} = \mathbb{P}^0_{I_{r_{jikl}}} = \mathbb{P}^0_{I_{r_{ijlk}}} = \mathbb{P}^0_{I_{r_{klij}}}$. L'exposant "0" renvoie au milieu de référence, la matrice d'élasticité $\mathbb{C}_0$, et I_r à la forme de la famille d'inclusions considérée. L'expression de $\mathbb{P}^0_{I_r}$ s'écrit à l'aide de la fonction de Green $\underline{\underline{G}}^0_\infty$:

$$\mathbb{P}^0_{I_{r_{injk}}} = -[\int_{I_r} \underline{\underline{G}}^0_{\infty ij}(x - x')d\Omega']_{,kn(in)(jk)} \forall x \in I_r, \text{ ellipsoïdale} \tag{B.2}$$

où la notation $(in)(jk)$ indique la double symétrisation par rapport aux indices i et n d'une part, j et k d'autre part.
Le tenseur d'ordre deux de Green (fonction) $\underline{\underline{G}}^0_\infty$ pour un milieu infini noté "0" (de module $\underline{\underline{C}}^0$) définit la réponse en déplacement $\underline{u}(x)$ pour une force unitaire imposée en x' suivant la direction $\underline{v}(x')$ tel que :

$$\underline{u}(x) = \underline{\underline{G}}^0_\infty . \underline{v}(x') \tag{B.3}$$

L'application de la règle de moyenne $\langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle = \underline{\underline{E}}$ permet de démontrer que la déformation $\underline{\underline{E}}^0$ vaut :

$$\underline{\underline{E}}^0 = [\sum_{r=0}^{N} f_r(\mathbb{I} + \mathbb{P}^0_{I_r} : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0))^{-1}]^{-1} : \underline{\underline{E}} \tag{B.4}$$

D'où l'on déduit la règle de localisation, $\varepsilon^r = \mathbb{A}_r : \underline{\underline{E}}$, permettant d'obtenir l'estimation de Mori-Tanaka du tenseur d'élasticité macroscopique, $\mathbb{A}_r$ étant défini dans l'équation (III.7) du chapitre III.

B.2 Procédure d'isotropisation pour la méthode incrémentale

L'isotropisation est une méthode qui consiste à effectuer une approximation isotrope d'un tenseur. Il est bien connu que, dans le cadre des modélisations non linéaires incrémentales, l'évaluation de tenseurs de Hill à partir de tenseurs $\mathbb{L}^0_t$ isotropisés fournit des résultats moins raides. La procédure d'isotropisation mise en œuvre dans le cadre de cette thèse est basée sur la méthode générale décrite par Bornert et al. ([Bor01a]). $\mathbb{J}$ et $\mathbb{K}$ étant les tenseurs précédemment introduits, celle-ci s'écrit :

$$\mathbb{L}^0_{tiso} = (\mathbb{J} :: \mathbb{L}^0_t)\mathbb{J} + \frac{1}{5}(\mathbb{K} :: \mathbb{L}^0_t)\mathbb{K} \tag{B.5}$$

B.3 Algorithme d'intégration locale de la loi de la matrice élastoplastique

Nous présentons dans cette annexe un schéma d'intégration locale de la loi de comportement élastoplastique décrite dans le paragraphe III.3.2. Cet algorithme peut être intégré à celui défini au paragraphe III.3.3 en tant que subroutine.
On a le problème suivant :

$$\begin{cases} \underline{\underline{\sigma}}_{n+1} = \mathbb{C} : (\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1} - \underline{\underline{\varepsilon}}^p_{n+1}) \\ \underline{\underline{\varepsilon}}^p_{n+1} = \underline{\underline{\varepsilon}}^p_n + \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^p \text{ avec } \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}^p = \Delta\gamma\partial_\sigma f(\underline{\underline{\varepsilon}}_n, p_n) \\ p_{n+1} = p_n + \Delta p \text{ avec } \Delta p = \Delta\gamma\dfrac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = \Delta\gamma \\ f(\underline{\underline{\sigma}}_{n+1}, p_{n+1}) = 0 \\ \text{où } \underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1} = \underline{\underline{\varepsilon}}_n + \Delta\underline{\underline{\varepsilon}} \text{ sont connus} \end{cases} \tag{B.6}$$

Pour alléger l'écriture, on écrit : $\partial_\sigma f = \frac{\partial f}{\partial \underline{\underline{\sigma}}}$. Connaissant la déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}_n$ au pas n, la déformation plastique $\underline{\underline{\varepsilon}}^p_n$ et la variable d'écrouissage isotrope p_n au pas n et l'incrément de déformation $\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}$, il s'agit de déterminer les valeurs $\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1}$, $\underline{\underline{\varepsilon}}^p_{n+1}$ et p_{n+1} ainsi que le tenseur de contrainte $\underline{\underline{\sigma}}_{n+1}$ en considérant $\Delta\gamma$ comme inconnue. Ce schéma est explicite et suit un algorithme de type "cutting point algorithm" [Sim98].

B.3.1 Prédiction élastique

On suppose d'abord que l'incrément est élastique, i.e. tel que $\Delta\gamma = 0$. On en déduit que $\underline{\underline{\varepsilon}}^p_{n+1} = \underline{\underline{\varepsilon}}^p_n$ et on trouve $\underline{\underline{\sigma}}_{n+1} = \mathbb{C} : (\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1} - \underline{\underline{\varepsilon}}^p_n)$.
Si ce prédicteur élastique vérifie $f(\underline{\underline{\sigma}}_{n+1}, \underline{\underline{\varepsilon}}^p_n) \leq 0$ alors l'hypothèse est valable et la procédure locale est achevée. Sinon cet état doit être corrigé.

B.3.2 Phase de correction plastique

La correction plastique s'effectue de façon itérative. Pour une itération i, on connaît $\Delta\gamma^i$ et on cherche $\Delta\gamma^{i+1}$. On définit alors :

$$\underline{\underline{\sigma}}^{i+1}_{n+1} = \mathbb{C} : (\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{p,i}_{n+1}) - \Delta\gamma^{i+1}\mathbb{C} : \partial_\sigma f(\underline{\underline{\varepsilon}}_n, p^i_n) \tag{B.7}$$

$$p^{i+1}_{n+1} = p^i_n + \Delta\gamma^{i+1} \tag{B.8}$$

$$f(\underline{\underline{\sigma}}^{i+1}_{n+1}, p^{i+1}_{n+1}) = f^{i+1}_{n+1} \tag{B.9}$$

On peut résoudre ce problème par une résolution de Newton. On linéarise ainsi (B.9) et on a :

$$\partial_\sigma f^i_{n+1} : \delta\underline{\underline{\sigma}} + \partial_\gamma f^i_{n+1}\delta p + f^i_{n+1} = 0 \tag{B.10}$$

$$\delta(\Delta\gamma)(-\partial_\sigma f^i_{n+1} : \mathbb{C} : \partial_\sigma f^i_{n+1} + \partial_\gamma f^i_{n+1}) + f^i_{n+1} = 0 \tag{B.11}$$

On obtient ainsi :

$$\delta(\Delta\gamma) = \frac{f^i_{n+1}}{\partial_\sigma f^i_{n+1} : \mathbb{C} : \partial_\sigma f^i_{n+1} - \partial_\gamma f^i_{n+1}} \tag{B.12}$$

D'où :

$$\Delta\gamma^{i+1} = \Delta\gamma^i + \delta(\Delta\gamma) \tag{B.13}$$

On peut désormais expliciter l'algorithme correspondant :

Récapitulatif

1. Données d'entrée : $\underline{\underline{\varepsilon}}_n$, $\underline{\underline{\varepsilon}}^p_n$, p_n et $\Delta\underline{\underline{\varepsilon}}$
2. Calcul de la déformation au pas $n+1$: $\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1} = \underline{\underline{\varepsilon}}_n + \Delta\underline{\underline{\varepsilon}}$
3. Initialisation : $\underline{\underline{\sigma}}^0_{n+1} := C : (\underline{\underline{\varepsilon}}_{n+1} - \underline{\underline{\varepsilon}}^p_n)$

$$p^0_{n+1} := p_n, \;\; \Delta\gamma^0 := 0, \;\; i := 0$$

4. $f^i_{n+1} := f(\underline{\underline{\sigma}}^i_{n+1}, p^i_{n+1})$ Test si f^i_{n+1} <tolérance, aller en 7, sinon aller en 5.
5.

$$\delta(\Delta\gamma) = \frac{f^i_{n+1}}{\partial_\sigma f^i_{n+1} : \mathbb{C} : \partial_\sigma f^i_{n+1} - \partial_\gamma f^i_{n+1}}$$

6. Itération $i := i+1$:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}}^{i+1}_{n+1} &:= \underline{\underline{\sigma}}^i_{n+1} - \delta(\Delta\gamma)\mathbb{C} : \partial_\sigma f(\underline{\underline{\sigma}}^i_{n+1}, p^i_{n+1}) \\ p^{i+1}_{n+1} &:= p^i_{n+1} + \Delta\delta\gamma \\ \Delta\gamma^{i+1} &:= \Delta\gamma^i + \delta(\Delta\gamma) \\ \underline{\underline{\varepsilon}}^{p^{i+1}}_{n+1} &:= \underline{\underline{\varepsilon}}^{p^i}_{n+1} + \delta(\Delta\gamma)\partial_\sigma f \end{aligned}$$

   Aller en 4
7. Sortie
8. Calcul de l'opérateur tangent selon (III.64).

Fin Algorithme

B.4 Confrontations de la modélisation non linéaire aux données expérimentales d'un polyamide 6 renforcé par des nano plaquettes de MMT

Nous proposons d'appliquer les modélisations déjà utilisées pour le polypropylène renforcé par des nano plaquettes à un autre nanocomposite également à renforts plaquettaires : polyamide 6 (Pa6) pur renforcé par 2% en fraction massique de nano plaquettes de MMT (d'après Gloaguen et al. [Glo07]).
Le comportement de la matrice est identifié à l'aide de la même loi (III.71) que pour le polypropylène. Cette identification a conduit à : $E_m = 265MPa$, $\nu_m = 0,32$ (polymère à l'état vitreux, d'après [Cha02]), $\sigma_m^p = 23MPa$, $\sigma_0^p = 14MPa$ et $b = 45$. La figure B.1 montre qu'il est ainsi possible de reproduire relativement bien les données expérimentales de la matrice.

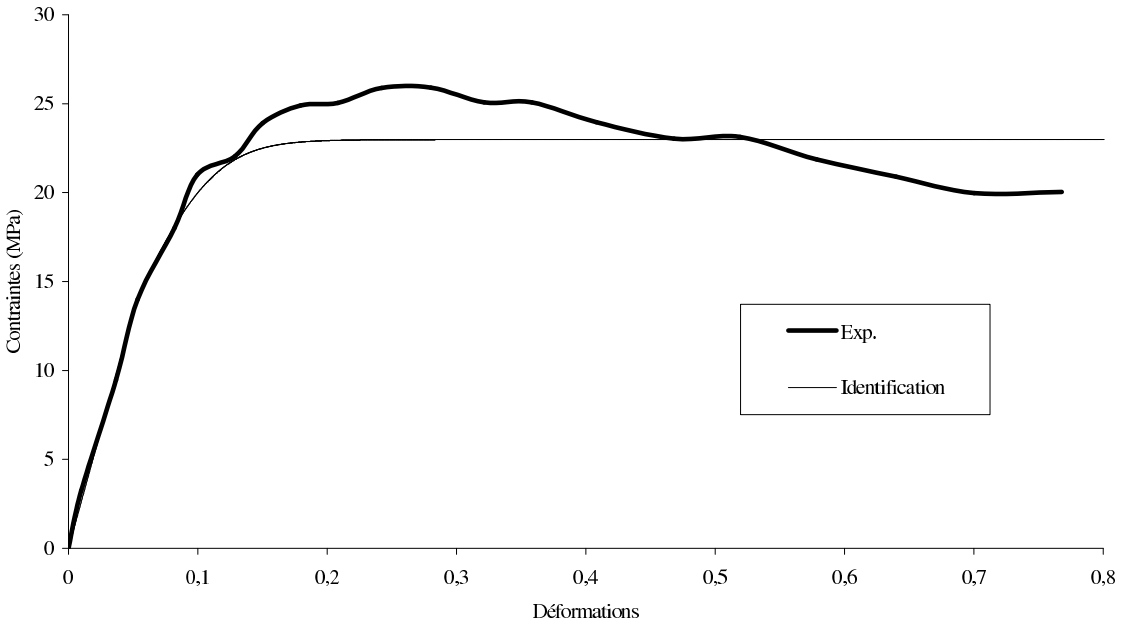


FIGURE *B.1 - Identification de la matrice polyamide (Pa6) avec la loi d'écrouissage considérée.*

Ne disposant pas de données suffisantes concernant ce matériau, nous avons considéré que les plaquettes de MMT sont orientées de manière aléatoire au sein de la matrice avec une distribution spatiale sphérique. La figure B.2 illustre les résultats de simulations confrontés aux données expérimentales du nanocomposite contenant 2% en fraction massique de renforts [9]. Le rapport d'aspect des nano plaquettes n'étant également pas connu, la valeur précédemment at-

9. Connaissant la fraction volumique de la matrice ($\rho_{Pa6} = 1,23g/cm^3$, d'après Tol et al. [Tol05a]) et des nano plaquettes ($\rho_{MMT} = 2.83g/cm^3$), il est possible de déterminer la fraction volumique de renforts.

tribuée au nanocomposite que nous avions testé (paragraphe III.4) a été reconduite. Il apparaît clairement que le rapport de 0,25 ne permet pas de reproduire la courbe de comportement du polyamide/MMT. Même une épaisseur de 1nm (rapport d'aspect de 0,005), probablement raisonnable pour les plaquettes de MMT parfaitement exfoliées, n'a pas non plus donné de résultats entièrement satisfaisants. Notons toutefois qu'il est possible de s'approcher du comportement de ce nanocomposite en régime élastique en considérant un rapport d'aspect de 0,0028.

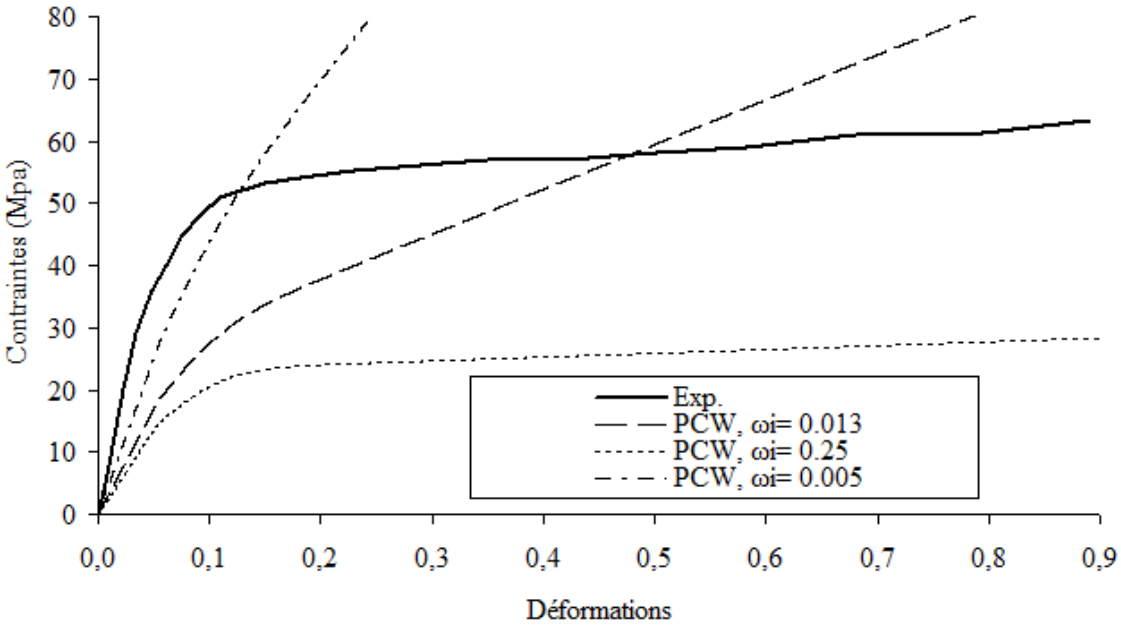


FIGURE *B.2 - Comparaison entre les données expérimentales (d'après Gloaguen et al. [Glo07]) et les simulations pour le Pa6 renforcé par 2% de MMT (fraction massique) pour différents rapports d'aspect.*

Annexe C

Compléments du chapitre IV

Nous proposons dans cette annexe de tester dans le cas des nanocomposites à renforts plaquettaires (étudiés dans le chapitre II) des modèles avec prise en compte d'une interphase. Il s'agit des modèles de Ji [Ji02] permettant de prédire le comportement élastique et de Pukanszky [Puk99] rendant compte de l'évolution des propriétés non linéaires des nanocomposites. Ces modèles ont déjà fait leurs preuves dans le cas des nanocomposites à renforts plaquettaires, Aït Hocine et al. [Aït08] ont obtenu de bons résultats en confrontant les résultats de simulation à leurs données expérimentales d'un polyamide-12 renforcé par des nano plaquettes de silicate.

C.1 Domaine linéaire

Pour tenter de prédire les données expérimentales élastiques de la figure II.17 du chapitre II, le modèle micromécanique considéré est celui proposée par Ji et al. [Ji02]. Il a déjà été utilisé par Aït Hocine et al. [Aït08]) dans la cas d'un polyamide-12 renforcé par des nano plaquettes avec une bonne concordance entre les données expérimentales et les prédictions du modèle. Ce modèle est un modèle à trois phases (matrice, inclusion et interphase). Contrairement au modèle de Ponte Castañeda et Willis [Pon95], il permet de rendre compte de l'effet de taille des nano plaquettes par l'intermédiaire d'une interphase. En effet, le modèle proposé par Ji lie, en parallèle et en série la matrice, les renforts et les interphases (en prenant en compte leur taille).
Pour des renforts plaquettaires ayant une épaisseur t et des longueur et largeur égales ξ (avec $\xi >>$t), le module de Young effectif $\widetilde{E}$ du nanocomposite s'écrit :

$$\widetilde{E} = E_0[(1-\alpha) + \frac{\alpha-\beta}{(1-\alpha)+\frac{\alpha(k-1)}{\ln(k)}} + \frac{\beta}{(1-\alpha)+\frac{(\alpha-\beta)(k+1)}{2}+\beta\frac{E_1}{E_0}}]^{-1} \tag{C.1}$$

où $\beta = \sqrt{f_{(1)}}$, $f_{(1)}$ étant la fraction volumique de plaquettes ;
$\alpha = \sqrt{[2\frac{\tau}{t}+1]f_{(1)}}$, τ étant l'épaisseur de l'interphase ;
et k le rapport entre le module de Young à la surface des plaquettes et le module de Young de la matrice E_0, $k = \frac{E_i}{E_0}$.

Il peut être souligné qu'en négligeant l'interface ($t = 0$) et donc l'effet de taille, le modèle de Ji se réduit à celui de Takayanagi [Tak64] pour les biphasés :

$$\widetilde{E} = E_0[(1-\beta) + \frac{\beta}{(1-\beta) + \beta\frac{E_1}{E_0}}]^{-1} \tag{C.2}$$

La figure C.1 illustre la comparaison entre les données expérimentales et les résultats fournis par les équations (C.1) et (C.2) en considérant que $E_0 = 900MPa$ (voir le paragraphe II.5 du chapitre II), $E_1 = 178GPa$ (d'après Alexandrov et Ryshova [Ale61]) et que les plaquettes ont une épaisseur de $50nm$ (voir le paragraphe II.2 du chapitre II).
Les prédictions du modèle de Takayanagi sous-estiment l'évolution du module de Young, mais le modèle de Ji est capable de reproduire les données expérimentales sous réserve de bien choisir l'épaisseur de l'interphase t et le ratio de k. En effet, ces propriétés (t et k) sont très difficiles à caractériser, les valeurs $t = 9,5.10^{-7}m$ et $k = 2,95$ fournissant les meilleurs résultats. Ces résultats soulignent le pouvoir fortement renforçant des nano plaquettes. En effet, l'épaisseur des plaquettes est $50nm$ mais l'épaisseur d'interphase capable de prédire le comportement élastique de ce nanocomposite est $950nm$.

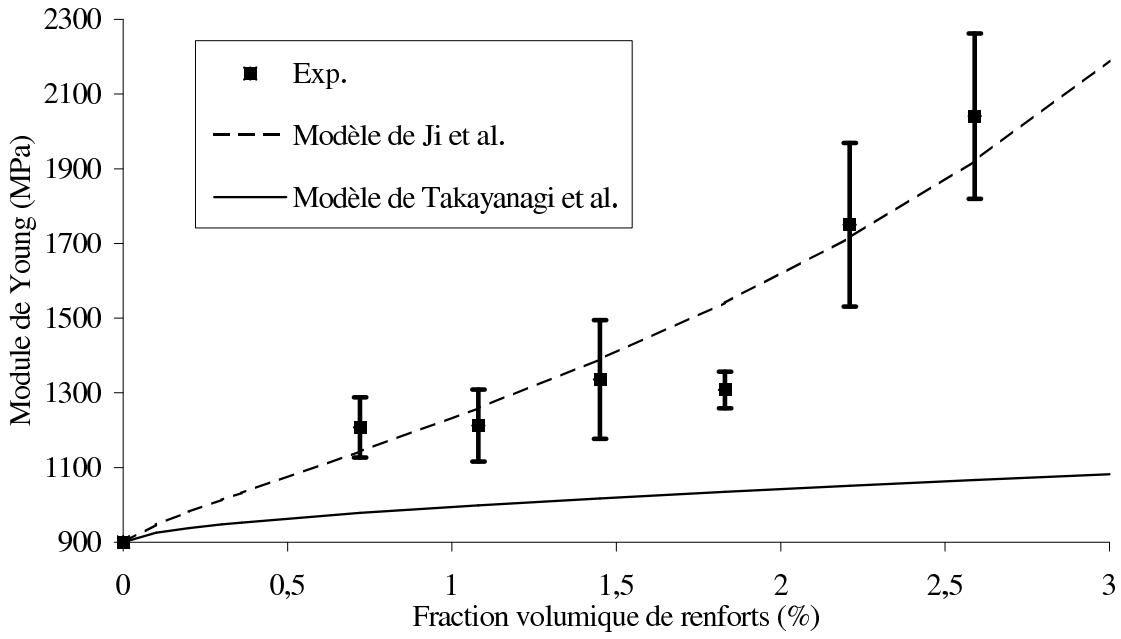


FIGURE *C.1 - Comparaison entre les valeurs du module de Young issues de caractérisations expérimentales et les prédictions des modèles de Ji et al. [Ji02] et de Takayanagi et al. [Tak64].*

C.2 Comportement non-linéaire

En ce qui concerne les prédictions de contrainte seuil des différents nanocomposites testés (figure II.17 du chapitre II), nous considérons le modèle proposé par Pukanszky et al. [Puk99] :

$$\frac{\widetilde{\sigma}_y}{\sigma_y^0} = \frac{(1 - f_{(1)})}{(1 + 0.25 f_{(1)})} \exp(B f_{(1)}) \tag{C.3}$$

$$B = (1 + \tau \rho_{(1)} S_{(1)}) \ln(\frac{\sigma_y^i}{\sigma_y^0}) \tag{C.4}$$

où $\widetilde{\sigma}_y$ et σ_y^0 sont respectivement les contraintes seuil du nanocomposite et de la matrice ; σ_y^i est la contrainte seuil de la surface des renforts, $\rho_{(1)}$ la masse volumique des renforts et $S_{(1)}$ leur surface spécifique.

Ce modèle est une corrélation empirique développée pour prédire la contrainte seuil, sous sollicitation de traction, de composites à matrice polymère. Ce modèle permet, en première approche et en l'absence de modèles micromécaniques adaptés aux nanocomposites, d'estimer le comportement non linéaire de cette nouvelle classe de matériau.

Comme on le voit sur la figure C.2, le modèle de Pukanszky et al. est capable de rendre compte du pouvoir renforçant des nano plaquettes, visible avec l'évolution de la contrainte seuil du nanocomposite lors de l'augmentation de la fraction volumique de renforts. Ce modèle sous-estime néanmoins l'effet renforçant, cependant, l'erreur moyenne entre les données expérimentales et les prédictions est inférieure à 30%, ce qui reste acceptable à ce stade d'avancement des modélisations. L'épaisseur de l'interphase considérée dans le modèle de Pukanszky et al. est celle obtenue durant les prédictions du régime élastique (grâce au modèle de Ji et al. [Ji02]). La contrainte seuil à la surface des renforts, σ_y^i, a été prise égale à $2,88.10^{15}$ MPa, cette valeur permettant au modèle de Pukanszky et al. de s'approcher le plus possible des données expérimentales.

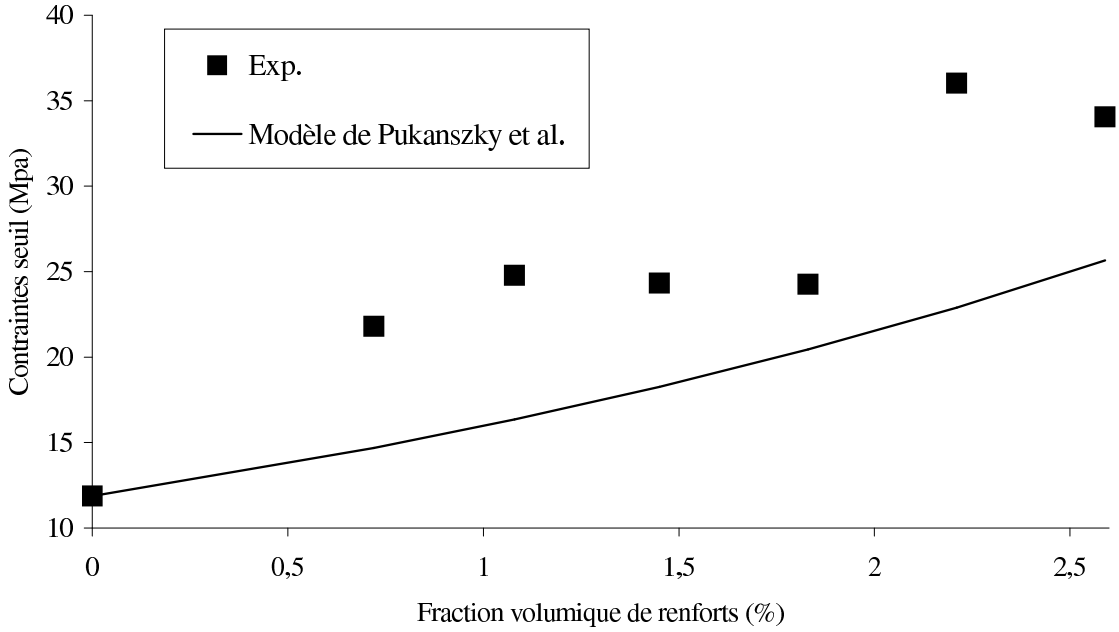


FIGURE *C.2 - Comparaison entre les contraintes seuil relevées expérimentalement et celles estimées par le modèle de Pukanszky et al. [Puk99].*

Bibliographie

[Abo08] A. Abou-Chakra Guery, F. Cormery, J. Shao, and K. D. A micromechanical model of elastoplastic and damage behavior of a cohesive geomaterial. *International Journal of Solids and Structures*, vol. 45 :pp. 1406–1429, 2008.

[Alb01] N. Albérola, K. Benzarti, C. Bas, and Y. Bomal. Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica. *Polymer Composites*, vol. 22 :pp. 312–325, 2001.

[Ale61] K. Alexandrov and T. Ryshova. *Bull Acad Sci, USSR, Geophys Ser*, vol. 12 :p. 1165, 1961.

[Ale00] M. Alexandre and P. Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, vol. 28 :pp. 1–63, 2000.

[Ara07] E. Araujo, R. Barbosa, A. Rodrigues, T. Melo, and E. Ito. Processing and characterization of polyethylene/brazilian clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, vol. 445-446 :pp. 141–147, 2007.

[Aït08] N. Aït Hocine, P. Médéric, and T. Aubry. Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure. *Polymer Testing*, vol. 27 :pp. 330–339, 2008.

[Ayr06] E. Ayres, R. Orefice, and D. Sousa. Influence of bentonite type in waterborne polyurethane nanocomposite mechanical properties. *Macromol Symp*, pp. 245–246,330–336, 2006.

[Bab92] V. Babraukas and R. Peacock. *Fire Safety Journal*, vol. 18 :pp. 255–261, 1992.

[Bar04] D. Barbier, D. Brown, A. Grillet, and S. Neyertz. Interface between endfunctionalized peo oligomers and a silica nanoparticle studied by molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, vol. 37 :pp. 4695–4710, 2004.

[Ben78] A. Bensoussan, J. Lions, and G. Papanicolaou. Asymptotic analysis for periodic structures. *Studies in applied mathematics and its applications, North-Holland*, vol. 5, 1978.

[Ber96] A. Bergeret and N. Albérola. A study of the interphase in styrene-mathacrylic acid copolymer / glass bead composites. *Polymer*, vol. 37(13) :pp. 2759–2765, 1996.

[Ber02] J. Beriot, F. Lequeux, L. Monnerie, H. Montes, D. Long, and P. Sotta. Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a h nmr study. *Journal of Non-Cristalline Solids*, pp. 307–310 :719–724, 2002.

[Blu65] A. Blumstein. *J Polym Sci, A3*, pp. 2665–2673, 1965.

[Bor01a] M. Bornert, T. Bretheau, and P. Gilormini. Homogénéisation en mécanique des matériaux 1 - matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques. *Hermes Science publications*, 2001.

[Bor01b] M. Bornert, T. Bretheau, and P. Gilormini. Homogénéisation en mécanique des matériaux 2 - comportements non linéaires et problèmes ouverts. *Hermes Science publications*, 2001.

[Bot01] D. Bottomley and T. Ogino. Alternative to the shuttleworth formulation of solid surface stress. *Phys Rev B*, vol. 37 :pp. 165412–1–165412–5, 2001.

[Bri] S. Brisard, L. Dormieux, and D. Kondo. Hashin-shtrikman bounds on the bulk modulus of a nanocomposite with spherical inclusions interface effects. *Computational Materials Science, soumis.*

[Bro03] D. Brown, P. Mélé, S. Marceau, and N. Albérola. A molecular dynamics study of a model nanoparticle embedded in a polymer matrix. *Macromolecules*, vol. 36 :pp. 1395–1406, 2003.

[Bud76] B. Budiansky and J. O'Connel. Elastic moduli of a cracked solid. *Int J Solids Structures*, vol. 12 :pp. 81–97, 1976.

[Cah78] J. Cahn. Thermodynamics of solid and fluid surfaces. *Eds Johnson, WC, Blakely, JM, Interfacial Segregation American Society for Metals, Metals Park, OH*, pp. 3–23, 1978.

[Cai82] S. Caillère, S. Hénin, and M. Rautureau. Minéralogie des argiles. 2. classification et nomenclature. *2ème édition, Masson*, 1982.

[Cam94] R. Cammarata. Surface and interface stress effects in thin films. *Prog Surf Sci*, vol. 46 :pp. 1–38, 1994.

[Cam03] S. Campbell, J. Johnston, L. Inghram, L. McCorkle, and S. E. Analysis of the barrier properties of polyimide silicate nanocomposites. *Proceedings of 48th international SAMPE symposium*, pp. 1124–1131, 2003.

[Cau07] L. Cauvin, N. Bhatnagar, M. Brieu, and D. Kondo. Experimental study and micromechanical modeling of mmt platelet-reinforced pp nanocomposites. *C R Mecanique*, vol. 335 :pp. 702–707, 2007.

[Cha99] L. Chazeau, J.-Y. Cavaillé, and P. Terech. Mechanical behaviour above tg of a plasticised pvc reinforced with cellulose whiskers ; a sans structural study. *Polymer*, vol. 40 :pp. 5333–5344, 1999.

[Cha02] E. Chabert. Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation. *Thèse de doctorat, département Génie des Matériaux de l'INSA, Lyon, France*, 2002.

[Cha05] J. Chaboche and P. Kanouté. On the capabilities of mean-field approaches for the description of plasticity in metal matrix composites. *Int Journ of Plasticity*, vol. 21(7) :pp. 1409–1434, 2005.

[Che06] T. Chen, M.-S. Chiu, and C.-N. Weng. Derivation of the generalized young-laplace equation of curved interfaces in nanoscaled solids. *J Appl Phys*, vol. 100 :pp. 074308–1–074308–5, 2006.

[Cue04] S. Cuenot, C. Frétigny, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten. Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy. *Phys Rev B*, vol. 69 :pp. 165410–1–165410–5, 2004.

[Dao09] W. M. Daoush, B. K. Lim, C. Mo, D. H. Nam, and S. H. Hong. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process. *Materials Science and Engineering A*, vol. 513-514 :pp. 247–253, 2009.

[Dia04] J. Diao, K. Gall, and M. Dunn. Atomistic simulation of the structure and elastic properties of gold nanowires. *J Mech Phys Solids*, vol. 52 :pp. 1935–1962, 2004.

[Din05] R. Dingreville, J. Qu, and M. Cherkaoui. Surface free energy and its effect on the elastic behavior of nano-sized particles, wires and films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 2005(8) :pp. 1827–1854, 2005.

[Din07] R. Dingreville and J. Qu. A semi-analytical method to compute surface elastic properties. *Acta Materialia*, vol. 55 :pp. 141–147, 2007.

[Din09] R. Dingreville and J. Qu. A semi-analytical method to estimate interface elastic properties. *Computational Materials Science*, vol. 46(1) :pp. 83–91, 2009.

[Dix57] W. J. Dixon and F. J. J. Massey. Introduction to statistical analysis. *2d ed New York, McGraw-Hill*, 1957.

[Dog03] I. Doghri and A. Ouaar. Homogenization of two-phase elasto-plastic composite materials and structures study of tangent operators, cyclic plasticity and numerical algorithms. *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40 :pp. 1681–1712, 2003.

[Dor06] L. Dormieux, D. Kondo, and F. Ulm. Microporomechanics. *John Wiley & Sons Ltd*, 2006.

[Dro03] A. D. Drozdov and J. Christiansen. The effect of annealing on the elastoplastic and viscoelastic responses of isotactic polypropylene. *Computational Materials Science*, vol. 27 :pp. 403–422, 2003.

[Dua05a] H. Duan, J. Wang, P. Huang, and Y. Zhong. Stress fields of a spheroidal inhomogeneity with an interphase in an infinite medium under remote loadings. *Proc R Soc A*, vol. 461 :pp. 1055–1080, 2005.

[Dua05b] H. Duan, J. Wang, Z. Huang, and B. Karihaloo. Size-dependent effective elastic constant of solids containing nano-inhomogeneities with interface stress. *J Mech Phys Solids*, vol. 53 :pp. 1574–1596, 2005.

[Dua05c] H. Duan, J. Wang, Z. Huang, and Z. Luo. Stress concentration tensors of inhomogeneities with interface effects. *Mech Mater*, vol. 37 :pp. 723–736, 2005.

[Esh57] J. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. *Proc R Soc London, A*, vol. 241 :pp. pp. 376–396, 1957.

[Esl88] E. Eslinger and D. Peaver. Clay minerals for petroleum geologists and engineers. *SEPM Short course n°22, Soc Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA*, 1988.

[For03] T. Fornes and D. Paul. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, vol. 44 :pp. 4993–5013, 2003.

[Gei89] A. Geiger and M. Jackson. Low-expansion mmcs boost avionics. *Advanced materials & processes*, vol. 136(1) :pp. 23–28, 1989.

[Gib06] J. Gibbs. The scientific papers of j. willard gibbs. vol 1. *Longmans-Green, London*, 1906.

[Gil00a] J. Gilman. *Chem Mater*, vol. 12 :p. 1866, 2000.

[Gil00b] J. Gilman. *Appl Clay Sci*, vol. 15 :pp. 31–49, 2000.

[Glo01] J. Gloaguen and J. Lefebvre. Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites. *Polymer*, vol. 42 :pp. 5841–5847, 2001.

[Glo07] J. Gloaguen and J. Lefebvre. Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. *Techniques de l'ingénieur*, 2007.

[Gu04] P. Gu, H. Miao, Z. Liu, X. Wu, and J. Zhao. Investigation of elastic modulus of nanoporous alumina membrane. *J Mater Sci*, vol. 39 :pp. 3369–3373, 2004.

[Gur75] M. Gurtin and A. Murdoch. A continuum theory of elastic material surfaces. *Arch Ration Mech Anal*, vol. 57 :pp. 291–323, 1975.

[Gur98] M. Gurtin, J. Weissmuller, and F. Larche. A general theory of curved deformable interfaces in solids at equilibrium. *Philos Mag*, vol. 78(5) :pp. 1093–1109, 1998.

[Ham09] J. Hamilton and W. Wolfer. Theories of surface elasticity for nanoscale objects. *Surface Science*, vol. 603 :pp. 1284–1291, 2009.

[Hau95] J. Haudin. "<structures et morphologies des polymères semi-cristallins">, in : Introduction à la mécanique des polymères. *ed C G'Sell, Institut national polytechnique de lorraine, pp 97-115*, 1995.

[Her53] C. Herring. Structure and properties of solid surfaces. *Eds R Gomer and CS Smith (Univ of Chicago Press, Chicago)*, p. 5, 1953.

[Her90] E. Hervé and A. Zaoui. n-layered inclusion-based micromechanical modelling. *Int J Engng Sci*, vol. 31 :pp. 1–10, 1990.

[Her91] E. Hervé, C. Stolz, and A. Zaoui. A propos de l'assemblage de sphères composites de hashin. *Comptes rendus de l'Académie des sciences Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, vol. 313(8) :pp. 857–862, 1991.

[Hil65] R. Hill. Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals. *J Mech Phys Solids*, vol. 13 :pp. 89–101, 1965.

[Hub09] P. Hubert, B. Ashrafi, K. Adhikari, J. Meredith, and S. Vengallatore. Synthesis and characterization of carbon nanotube-reinforced epoxy : Correlation between viscosity and elastic modulus. *Composites Science and Technology*, vol. 69 :pp. 2274–2280, 2009.

[Iij91] S. Iijima. *Nature(London)*, vol. 354 :pp. 56–58, 1991.

[Jha08] V. Jha, A. Hon, A. Thomas, and J. Busfield. Modeling of the effect of rigid fillers on the stiffness of rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107 :pp. 2572–2577, 2008.

[Ji02] X. Ji, J. Jing, W. Jiang, and W. Jiang. Tensile modulus of polymer nanocomposites. *Polymer engineering and science*, vol. 42(5) :pp. 983–993, 2002.

[Ji08] G. Ji and G. Li. Effects of nanoclay morphology on the mechanical, thermal, and fire-retardant properties of vinyl ester based nanocomposite. *Materials Science and Engineering A*, vol. 498 :pp. 327–334, 2008.

[Kha09] K. Khan and A. Muliana. A multi-scale model for coupled heat conduction and deformations of viscoelastic functionally graded materials. *Composites Part B : Engineering*, vol. 40(6) :pp. 511–521, 2009.

[Koj93] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. Mechanical properties of nylon-6-clay hybrid. *J Mater Res*, vol. 6 :pp. 1185–1189, 1993.

[Le 08] H. Le Quang and Q.-C. He. Variationnal principles and bounds for elastic inhomogeneous materials with coherent imperfect interfaces. *Mechanics of materials*, vol. 40 :pp. 865–884, 2008.

[Lee96] D. Lee and L. Jang. Preparation and characterization of pmma-clay hybrid composite by emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61 :pp. 1117–1122, 1996.

[Ler06] W. Lertwimolnun. Réalisation de nanocomposites polypropylene/argile par extrusion bivis. *Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris*, 2006.

[Liu09] Y. Liu, H. Cong, W. Wang, C. Sun, and H. Cheng. Aln nanoparticle-reinforced nanocrystalline al matrix composites : Fabrication and mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, vol. 505 :pp. 151–156, 2009.

[Lju06] N. Ljungberg, L. Chazeau, and L. Heu. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer*, vol. 47 :pp. 6285–6292, 2006.

[Lur64] A. Lur'e. Three-dimensional problems of theory of elasticity. *Interscience, New York*, 1964.

[Mar03] S. Marceau. Architecture multiéchelle de nanocomposites. *Thèse de doctorat, Université de Savoie*, 2003.

[Mar04] C. Martin and Z. Siwy. Molecular filters-pores within pores. *Nat Mater*, vol. 3 :pp. 284–285, 2004.

[Mar05] V. Marcadon. Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particulaires. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique*, 2005.

[Mas95] H. Masuda and K. Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, vol. 268 :pp. 1466–1468, 1995.

[Mil00] R. Miller and V. Shenoy. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements. *Nanotechnology*, vol. 11 :pp. 139–147, 2000.

[Mél05] P. Mélé, S. Marceau, D. Brown, and N. Alberola. Conséquences de l'agrégation et de la percolation de charges sur le comportement viscoélastique de nanocomposites. *C R Mecanique*, vol. 333 :pp. 155–161, 2005.

[Moo97] D. Moore and R. Reynolds. X-ray diffraction and the indentification and analysis of clay minerals. *2nd edition, Oxford University Press*, 1997.

[Mor73] T. Mori and K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall*, vol. 21 :pp. 571–574, 1973.

[Mur75] L. Murr. Interfacial phenomena in metals and alloys. *Addison-Wesley, London*, 1975.

[Mur87] T. Mura. Micromechanics of defects in solids. *Martinus Nijhoff, Hague, Netherlands*, 1987.

[Nan02] Nanocor teams up with Mitsubishi Gas Chemical. *1st September 2002, Smart Mater Bull*, vol. 2002(9) :4, 2002.

[Noh99] M. Noh and D. Lee. Preparation and characterization of pmma-clay hybrid composite by emulsion polymerization. *Polymer Bulletin*, vol. 42 :pp. 619–626, 1999.

[Ode05] G. Odegard, T. Clancy, and T. Gates. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer*, vol. 46 :pp. 553–562, 2005.

[Oga06] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa, and T. Aoki. Helium gas permeability of montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Composites : Part A*, vol. 37 :pp. 2236–2240, 2006.

[Oro70] E. Orowan. Surface energy and surface tension in solids and liquids. *Proc R Soc London A*, vol. 316 :pp. 473–491, 1970.

[Oud94] C. Oudet. Polymères : Structure et propriétés. *Edition Masson, Paris*, 1994.

[Pen02] V. Pensée. Contribution de la micromécanique à la modélisation tridimensionnelle de l'endommagement par mésofissuration. *Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille*, 2002.

[Pok02] V. Pokropivnyi. Two-dimensional nanocomposites : photonic crystals and nanomembranes (review). i. types and preparation. *Powder Metall Met Ceram*, vol. 41 :pp. 264–272, 2002.

[Pon95] P. Ponte Castaneda and J. Willis. The effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media. *J Mech Phys Solids*, vol. 43-12 :pp. 1915–1951, 1995.

[Pon02] P. Ponte Castaneda. Heterogeneous materials. *Cours de Majeure de mécanique, Ecole Polytechnique Palaiseau*, 2002.

[Por00] D. Porter, E. Metcalfe, and M. Thomas. *Fire Mater*, vol. 24 :p. 45, 2000.

[Pov93] Y. Povstenko. Theoretical investigation of phenomena caused by heterogeneous surface tension in solids. *J Mech Phys Solids*, vol. 41 :pp. 1499–1514, 1993.

[Puk99] V. Pukanszky and E. Fekete. Adhesion and surface modification. *Advances in Polymer Science*, vol. 139 :pp. 109–153, 1999.

[Rey01] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, and J. Varlet. Nanofillers in polymeric matrix : a study on silica reinforced pa6. *Polymer*, vol. 42 :pp. 8759–8768, 2001.

[Sam05] M. Samir, L. Chazeau, F. Alloin, and J.-Y. Cavaillé. Poe-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Electrochimica Acta*, vol. 50 :pp. 3897–3903, 2005.

[San78] E. Sanchez-Palencia and J. Sanchez-Hubert. Sur certains phénomènes physiques d'homogénéisation donnant lieu à des phénomènes de relaxation. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - A*, vol. 286 :pp. 903–906, 1978.

[San92] J. Sanchez-Palencia and E. Sanchez-Hubert. Introduction aux méthodes asymptotiques et à l'homogénéisation. *Masson*, 1992.

[Sha97] M. Shaterzadeh. Etude et modélisation physique et mécanique du comportement viscoélastique et plastique de composites particulaires à matrice polymère. *Thèse de doctorat, INSA, Lyon, France*, 1997.

[Sha03] P. Sharma, S. Ganti, and N. Bhate. Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nano-inhomogeneities. *Applied Physics Letters*, vol. 82(4) :pp. 535–537, 2003.

[Sha04] P. Sharma and S. Ganti. Size-dependent eshelby's tensor for embedded nano-inclusions incorprating surface/interface ennergies. *Journal of Applied Mechanics*, vol. 71(5) :pp. 663–671, 2004.

[Sha07] P. Sharma and L. Wheeler. Size-dependent elastic state of ellipsoidal nano-inclusions incorporating surface/interface tension. *Journal of Applied Mechanics*, vol. 74 :pp. 447–454, 2007.

[She91] M. Sherwin and T. Drummond. Predicted elastic constants and critical layer thicknesses for cubic phase ain, gan, and inn on β-sic. *Journal of applied physics*, vol. 69(12) :pp. 8423–8425, 1991.

[Sho09] M. Shokrieh and R. Rafiee. Prediction of young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach. *Materials and Design*, vol. in press, 2009.

[Shu50] R. Shuttleworth. One of the basic early papers on surface stress. *Proc Phys Soc A*, vol. 63 :p. 445, 1950.

[Sim98] J. Simo and T. Hugues. Computational inelasticity. *Mechanics and Materials - Interdisciplinary Applied Mathematics*, vol. 7, 1998.

[Str94] F. Streitz, R. Cammarata, and K. Sieradzki. Surface-stress effects on elastic properties. i. thin metal films. *Phys Rev B*, vol. 49 :pp. 10 699–10 706, 1994.

[Suo00] Z. Suo. Evolving material structures of small features sizes. *Int J Solids Struct*, vol. 37 :pp. 367–378, 2000.

[Tak64] M. Takayanagi, S. Vermura, and J. Minami. *J Polym Sci Part C*, vol. 5 :p. 113, 1964.

[Tol05a] R. Tol, V. Mathot, and G. Groeninckx. Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro- and nanometer sized pa6 droplets, part 3 : crystallization kinetics and crystallinity of micro- and nanometer sized pa6 droplets crystallizing at high supercoolings. *Polymer*, vol. 46(9) :pp. 2955–2965, 2005.

[Tol05b] R. Tol, V. Mathot, and G. Groeninckx. Micromechanical modelling of the yield stress of polymer-particulate nanocomposites with an inhomogeneous interphase. *Polymer*, vol. 46(9) :pp. 2955–2965, 2005.

[Tsa09] J.-L. Tsai, S.-H. Tzeng, and Y.-T. Chiu. Characterizing elastic properties of carbon nanotubes/polyimide nanocomposites using multi-scale simulation. *Composites : Part B*, vol. in press, 2009.

[Usu93] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. *J Mat Res*, vol. 8 :pp. 1174–1178, 1993.

[Vas08] A. Vassiliou, D. Bikiaris, K. Chrissafis, K. Paraskevopoulos, S. Stavrev, and A. Docoslis. Nanocomposites of isotactic polypropylene with carbon nanoparticles exhibiting

enhanced stiffness, thermal stability and gas barrier properties. *Composites Science and Technology*, vol. 68 :pp. 933–943, 2008.

[Voi89] W. Voigt. Über die beziehung zwischen den beiden elastizitätskonstanten isotroper körper. *Wied Ann*, vol. 38 :pp. 573–587, 1889.

[wal69] L. J. walpole. On the overall elastic moduli of composite materials. *J Mech PhJs Solids*, vol. 17 :pp. 235–251, 1969.

[Wal78] L. Walpole. A coated inclusion in an elastic medium. *Math Proc Cambridge Philos Soc*, vol. 83 :pp. 495–506, 1978.

[Weo05] J. Weon and H. Sue. Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite. *Polymer*, vol. 46 :pp. 6325–6334, 2005.

[Wil77] J. Willis. Bounds and self-consistent estimates for the overall moduli of anisotropic composites. *J Mech Phys Solids*, vol. 25 :pp. 185–202, 1977.

[Wil78] J. Willis. Variational principles and bounds for the overall properties of composites. in continuum models,for discrete systems (ed. j. w. provan). *University of Waterloo Press, Waterloo*, pp. 185–215, 1978.

[Zao00] A. Zaoui. Matériaux hétérogènes et composites. *Cours de l'Ecole Polytechnique*, 2000.

[Zha85] J. Zhao, R. Bradt, and P. J. Walker. Effect of air oxidation at 873k on the mechanical properties of a carbon-carbon composite. *Carbon*, vol. 23(1) :pp. 9–13, 1985.

[Zho04] L. Zhou and H. Huang. Are surfaces elastically softer or stiffer ? *Appl Phys Lett*, vol. 84 :pp. 1940–1942, 2004.

[Zhu06] Q. Zhu. Applications des approches d'homogénéisation à la modélisation tridimensionnelle de l'endommagement des matériaux quasi fragiles : formulations, validations et implémentations numériques. *Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille*, 2006.

Étude expérimentale et modélisation micromécanique du comportement des nanocomposites à renforts plaquettaires

Les nanocomposites, et plus particulièrement les nanocomposites à renforts plaquettaires, offrent de remarquables propriétés mécaniques. La maîtrise de leur comportement mécanique repose sur une bonne compréhension des mécanismes de déformation en jeu, ainsi que des relations liant leur microstructure à leur réponse à l'échelle macroscopique. L'importance de cette nouvelle classe de matériaux, ainsi que le faible nombre de travaux actuellement disponibles sur leur comportement mécanique ont motivé les travaux présentés dans ce mémoire. Ceux-ci concernent aussi bien la caractérisation expérimentale que la modélisation micromécanique, tant en régime élastique linéaire que pour les réponses non linéaires. On présente d'abord les différentes classes de nanocomposites, et tout particulièrement les nanocomposites à renforts plaquettaires. Puis on décrit les résultats des tests mécaniques réalisés sur un nanocomposite à matrice polypropylène et renforts de nano plaquettes d'argile de Montmorillonite. Afin de fournir une évaluation de la pertinence des méthodes d'homogénéisation linéaires usuellement mises en œuvre, les résultats fournis par le modèle de Mori-Tanaka et par la borne de Ponte Castañeda et Willis sont confrontés à des données expérimentales bibliographiques ou obtenues au cours de cette thèse. Ces confrontations ont permis de démontrer à la fois l'intérêt et les limites des modèles mis en œuvre ; elles ont été aussi à l'origine des investigations permettant de rendre compte des effets de taille de nano renforts, au travers d'une élasticité surfacique du type Gurtin-Murdoch.

Experimental characterization and micromechanical modeling of the behavior of nano platelet-reinforced nanocomposites

Nanocomposites and especially nanocomposites with platelet reinforcements have remarkable mechanical properties. The development of this class of materials requires an understanding of the deformation mechanisms involved in the mechanical behavior and of the link between materials microstrusture and their macroscopic properties. Experimental data and modeling tools of their mechanical behavior are still rare. This has motivated the present study which includes both an experimental characterization and micromechanical modeling in linear regime as well as for non linear response. We first present the different class of nanocomposites and their properties, and especially for the nanocomposites reinforced by nano platelets. Then we show the results of mechanical tests conducted on nanocomposites made up of polypropylene reinforced by montmorillonite clay nano platelets. In order to provide a rigorous evaluation of homogenization techniques classically used for composites, the predictions of Mori-tanaka estimate and Ponte Castañeda and Willis bound are compared to experimental data from bibliography or from tests performed during this thesis. These comparisons allowed to demonstrate the interest of the implemented methods and to show their limits for the description of the nanocomposite behavior. They have motivated the implementation and the evaluation of models which account for size effect of the nano reinforcements by means of a Gurtin-Murdoch type surface elasticity.