UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

C2MP

LEM3 LABORATOIRE D'ÉTUDE DES MICROSTRUCTURES ET DE MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE Félix HOUPHOUËT-BOIGNY

EDP École Doctorale Polytechnique

UMRI-18 Unité Mixte de Recherche et d'Innovation Mécanique et Sciences des Matériaux

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : **Mécanique des matériaux**

et de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX HOUPHOUËT-BOIGNY

Mention : **Mécanique et sciences des matériaux**

par

Alexis Yao Elisée KOUASSI

Sous la direction de Rodrigue MATADI BOUMBIMBA et de Moustapha Karam SANGARE

Étude du comportement mécanique des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des nanoparticules

Soutenue publiquement le 15 Février 2024, à Metz, devant le jury composé de :

Rapporteurs :	**Mme Nadia BAHLOULI**	Professeure, Université de Strasbourg, Strasbourg
	M. Koffi Léon KONAN	Professeur, CAMES, UFHB, Abidjan
Examinateurs :	**M. Yao KOUTSAWA**	Maître de conférences – HDR, LIST, Luxembourg
	Mme Marion MARTINY	Professeure, Université de Lorraine, Metz, Présidente du Jury
	M. Ekoun Paul Magloire KOFFI	Maître de conférences – CAMES, INP-HB, Yamoussoukro
	Mme Akoua Philomène KOUASSI	Professeure, CAMES, USP, San Pedro
Membres invités :	**M. Pierre GERARD**	Ingénieur R & D, ARKEMA, Lacq
	Mme Tohoué Monique TOGNONVI	Maître de conférences – CAMES, UPGC, Korhogo
Directeur de thèse :	**M. Rodrigue MATADI BOUMBIMBA**	Maître de conférences – HDR, Université de Lorraine, Metz
Co-directeur :	**M. Moustapha Karam SANGARE**	Maître de conférences – CAMES, INP-HB, Yamoussoukro

IRT M2P Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés

cnrs

ARKEMA INNOVATIVE CHEMISTRY


IRT M2P
Institut de Recherche
Technologique
Matériaux Métallurgie
et Procédés

cnrs

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

Remerciements

La thèse de doctorat menée en cotutelle internationale, à l'Université de Lorraine (UL) et à l'Institut National Polytechnique Félix HOUPHOUËT-BOIGNY (INP-HB), fait partie des plus belles expériences de mon parcours universitaire. Les difficultés rencontrées au cours des trois années d'études ont été surmontées non seulement par le courage et la ferme conviction de réussir, mais également par le concours de plusieurs personnes. L'implication constante de mes encadreurs, la collaboration étroite avec les acteurs liés à ma thèse y compris l'esprit d'équipe entre les doctorants, ont été les points saillants qui ont conduit à l'aboutissement de mon projet. Je voudrais donc témoigner ma gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ma thèse.

Je tiens à remercier mon Directeur de thèse **M. Rodrigue MATADI BOUMBIMBA**, enseignant-chercheur au laboratoire LEM3, pour sa disponibilité et son implication permanente dans le déroulement de la thèse. Vos orientations et encouragements ont été déterminants dans l'organisation des travaux menés. En plus, vos conseils dans le développement personnel, de vie sociale et au niveau de la préparation de l'après thèse montrent la bonne volonté qui vous caractérise, celle de participer activement à la réussite de votre semblable. Et au-delà, j'ai pu bénéficier de votre expérience en matière de recherche scientifique plus précisément dans le domaine la caractérisation mécanique des matériaux composites et cela reste pour moi salutaire.

Je remercie mon Co-directeur de thèse **M. Moustapha Karam SANGARE**, enseignant - chercheur à l'INP-HB de Yamoussoukro, pour son suivi régulier et ses apports continuels tout au long de la thèse. Votre connaissance de la mécanique en général et la maitrise des méthodes de résolution par éléments finis en particulier ont été indispensables à la réussite de ce projet. Vous avez répondu promptement à mes demandes malgré les contraintes de temps liées à votre nouvelle fonction de Directeur de Cabinet du Ministère de l'Enseignement Technique, de la Formation Professionnelle et de l'Apprentissage, de la République de Côte d'Ivoire.

Je voudrais témoigner ma gratitude envers **M. Aimé NYOUNGUE**, enseignant-chercheur au département LGPM à l'UFR MIM, pour m'avoir ouvert les portes du doctorat au LEM3. En effet, c'est vous qui avez permis de rencontrer mon Directeur de thèse en mars 2020, pendant que la covid-19 défrayait la chronique. Vous m'avez incité à mener mon projet de thèse jusqu'à son aboutissement non seulement pour ma personne, mais également pour relever les nombreux défis de la recherche scientifique auxquels sont confrontés nos Pays Africains qui empruntent la voie du développement. Vos recommandations m'ont été très utiles et tous les efforts consentis ne sont

pas restés vains.

Mes remerciements vont également à l'endroit de **M. Napo BONFOH**, **M. Mamadou COULIBALY**, enseignants-chercheurs (ENIM/LEM3) et **M. Yao KOUTSAWA,** chercheur au LIST - Luxembourg, pour vos conseils et surtout votre aide dans la phase de la simulation numérique. Votre connaissance et expérience en matière de mécanique générale et en modélisation micromécanique m'ont été très utiles. Vous critiques, suggestions et recommandations lors des comités de suivi de thèse m'ont permis d'approfondir mes recherches sur la thématique abordée.

Je remercie **M. Marc WARY** et **M. Djamel MIEZANI,** respectivement Ingénieur d'études en sciences des matériaux au Campus Arts et Métiers de Metz-LEM3 et Ingénieur-Technicien Recherche et formation à l'ENIM, pour toute l'aide apportée lors de la caractérisation expérimentale des composites. Votre maitrise des protocoles des essais mécaniques et l'aide apportée au niveau des analyses microstructurales ont été très utiles à la compréhension du comportement mécanique des composites étudiés. Je n'oublie pas votre accueil chaleureux et votre prompte disponibilité à chaque demande qui font de vous des personnes remarquables.

Je voudrais témoigner ma grande reconnaissance à **M. Sébastien MERCIER**, enseignant-chercheur au LEM3 et **M. Gautier GIRARD** en post-doc au LEM3, pour m'avoir permis l'accès au logiciel Digimat 2021.3, un outil qui m'a été indispensable pour la détermination des propriétés effectives des matériaux composites étudiés. Je profite de l'occasion pour adresser mes remerciements à tout le personnel du LEM3 et aux doctorants de la promotion 2020-2023, en particulier : **Mme Auriane MANDRELLI**, **Laura LITSCHER**, **Paul PERIN**, **Melaine TOURNEY**, **Grégoire ATTINTOH**, **Djamy KOUMBA**, **Nathaniel KOUMBA**, **Laurenza MENGUE** et **Pierre DADABO**.

J'adresse un grand merci à **M. Pierre GERARD**, Ingénieur R&D à ARKEMA, pour sa disponibilité et ses conseils indispensables à la réalisation de nos protocoles expérimentaux. Grâce la collaboration étroite avec mon Directeur de thèse, vous nous avez permis d'élaborer nos matériaux composites sur le site d'ARKEMA (Composite Park, Porcelette, Saint-Avold). Aussi, voudrais-je adresser ma gratitude à toute l'équipe d'ARKEMA et de l'IRT M2P pour l'accompagnement pointu de certaines personnes pendant la mise en œuvre des matériaux composites. Cette marque d'attention est adressée particulièrement à : **M. Matthieu BEHR**, **Mme. Audrey LE-FICHANT**, **M. Boris VALDECABRES** et **Mlle Camille LOCARINI**.

Je remercie **M. Benjamin Yao KOUASSI**, enseignant-chercheur à l'INP-HB (Ex-Directeur de l'Ecole Doctorale Polytechnique) et **M. Joseph SARAKA**, Ex-Directeur de l'Unité Mixte de Recherche et d'Innovation (UMRI 18[1]), pour la mise en place de la convention de cotutelle entre les deux établissements (INP-HB et UL) et l'aide apportée dans les démarches administratives au sein de l'INP-HB. Je remercie également **M. Martial Désiré Koutouan ABRO**, Chargé de recherche (Electrochimie et matériaux) à l'EDP et **M. Doudjo SORO**, Directeur de la Technopole de l'INP-HB, pour l'aide apportée lors de mes séjours de recherche à l'EDP. Vos encouragements et conseils lors des comités de suivi de thèse ont fortement contribué à l'aboutissement de notre projet de thèse.

Je voudrais témoigner ma gratitude à **M. Ekoun Paul Magloire KOFFI**, enseignant-chercheur à l'INP-HB (Ex-Directeur du Département de Formation et de Recherche en Génie Mécanique et Energétique (DFR-GME)) de l'INP-HB, pour m'avoir encouragé et incité activement à postuler au doctorat. Vous n'avez pas hésité à mettre en avant les valeurs scientifiques et les compétences qui découlent du doctorat, et cela à susciter le désir de prétendre au titre de docteur dès ma prise de fonction d'enseignant-chercheur en Février 2018. Votre rigueur en pédagogie et votre charisme sont des qualités qui vous valorisent à tout point de vue. Vos suggestions, critiques et encouragements m'ont permis d'avancer considérablement dans mes travaux et donc à juste titre je vous prie d'agréer ma sincère reconnaissance.

J'adresse mes remerciements aux mêmes du jury que sont **Mme Nadia BAHLOULI**, **M. Koffi Léon KONAN**, **Mme Marion MARTINY**, **Mme Akoua Philomène KOUASSI**, **Mme Tohoué Monique TOGNONVI**. En vos différents rangs, grades et qualités, vous avez accepté sans hésitation de faire partie des membres du jury et vos apports m'ont permis de parfaire mon travail de thèse. J'ai pu bénéficier de vos expériences et toutes les connaissances acquises constituent une solide base pour ma carrière scientifique.

J'exprime ma profonde gratitude à ma femme **Mme KOUASSI Nathalie-Anne** pour son soutien moral et spirituel. Pendant mes séjours à Metz-France qui duraient plus de six mois par année, tu es restée seule avec nos enfants à affronter les péripéties de la vie. Voilà que notre dessein est réalisé grâce à ta confiance et ta persévérance. Je te serai à jamais reconnaissant pour ta présence dans ma vie.

[1] Numéro affecté au pôle de recherche « Mécanique et Sciences des Matériaux » de l'UMRI

Dédicace

A ma famille.

J'ai été très loin de toi pendant longtemps. Grâce à ta prière, j'ai pu tenir le flambeau qui illuminera à jamais notre famille.

Résumé

Les matériaux composites stratifiés fibres de verre/matrice polymère bénéficient d'un bon comportement mécanique provenant de l'adhésion fibres-matrice. Ces matériaux qui ne détiennent que des propriétés mécaniques sont sujets à des endommagement précoces lorsqu'ils sont sollicités. L'ajout des nanoparticules (nanocharges) aux composites stratifiés contribue à améliorer non seulement les propriétés mécaniques, mais permet également de procurer à ces matériaux d'autres propriétés (électriques, thermiques, etc.), selon la nanoparticule utilisée.

Ce travail de thèse porte sur l'étude du comportement mécanique des composites stratifiés hybrides fibres de verre/Elium acrylique contenant des nanoparticules de montmorillonite modifiée (MMT), des copolymères à blocs « Nanostrengths® M53 » ou encore des nanotubes de carbone multi-parois « Graphistrength® CW2-LA1 (MWCNTs) ». A travers deux approches, l'une expérimentale et l'autre de modélisation multi-échelle, nous avons étudié l'effet de l'ajout des nanoparticules sur les propriétés élastiques, électrique et sur la tenue à l'impact basse vitesse. L'homogénéisation multi-échelle par éléments finis (FEH) au moyen du code commercial Digimat-FE et la simulation numérique par le logiciel Abaqus, nous ont respectivement permis de déterminer les propriétés effectives des composites stratifiés et de prédire leurs tenues à l'impact basse vitesse. D'après les résultats expérimentaux, le module d'Young baisse avec l'augmentation de la fraction massique des Nanostrength® M53. A une fraction massique de 10 %, une baisse du module d'Young du nanocomposite Nanostrength/Elium acrylique de l'ordre de 9,5 % a été observée. Cette baisse du module d'Young se situe à environ 18 % pour le composite stratifié fibres de verre/Elium acrylique modifié Nanostrength, du fait de la tortuosité des torons qui représente les défauts des tissus de verre de type taffetas. On note cependant pour ces mêmes composites une très bonne tenue à l'impact basse vitesse, caractérisée par une diminution de l'énergie absorbée et une augmentation de l'effort maximal. Dans le cas de l'ajout de montmorillonite, une hausse d'environ 7 % du module d'Young a été observé pour une fraction massique de 5 %. Pour ces derniers, la forme des nanoparticules semble ne pas avoir un effet sur les propriétés élastiques effectives contrairement à l'état de dispersion et au facteur de forme des nanoparticules de MMT. Les propriétés mécaniques et électriques augmentent en présence des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs). Le module d'Young a augmenté d'environ 15,50 % pour une fraction massique de 2,5 % en MWCNTs et on note également une augmentation significative de la résistance à l'impact et du seuil de pénétration qui est situé à 76,65 J pour 1 % en MWCNTs. La conductivité électrique du composite a augmenté jusqu'à 680,07 % pour 3,5 % en MWCNTs. Ces améliorations exceptionnelles proviennent des nanotubes de carbone qui disposent à la fois d'un facteur de forme et un module d'Young très élevés. Pour tous les composites hybrides étudiés, la prédiction des propriétés élastiques effectives et la tenue à l'impact basse vitesse sont en accord avec les données expérimentales.

Mots clés : Comportement mécanique, Elium acrylique E150, Composites stratifiés fibres de verre, Nanoparticules, Homogénéisation multi-échelle par éléments finis, Propriétés à l'impact basse vitesse

Abstract

Glass fiber/polymer matrix laminate composites exhibit good mechanical behavior from fiber-matrix adhesion. These composite materials that have only mechanical properties are subject to early damage under loading. The addition of nanoparticles (nanofillers) alongside glass fibers improves not only the mechanical properties of laminated composites but also provides other properties (electrical, thermal, etc.) to them depending on the nanoparticle type.

This thesis work focuses on the study of the mechanical behavior of hybrid glass fibers/Elium Acrylic laminated composites containing modified montmorillonite nanoparticles (MMT), block copolymers (Nanostrengths® M53) or even multi-walled carbon nanotubes (Graphistrength® CW2-LA1 (MWCNTs)). Through two approaches, one experimental and the other multi-scale modeling, we studied the effect of the addition of nanoparticles on the elastic and electrical properties and on the low velocity impact response. Multi-scale homogenization by finite elements (FEH) using the commercial code Digimat-FE and the Abaqus software allowed us to determine the effective properties of the laminated composites and to predict their low-velocity impact resistance. According to the experimental results, the Young's modulus decreases with the increase in the Nanostrength® M53 amount. At a concentration of 10 wt %, a drop in the Young's modulus of the nanocomposite Nanostrength/Elium acrylic, estimated around 9.5 % was observed. This drop in Young's modulus is approximately equal to 17 % for the Nanostregth modified glass fiber/Elium acrylic laminated composite, due to the tortuosity of the strands which represents the defects of taffeta glass fabrics. However, we note for these composites a very good low velocity impact resistance, characterized by a reduction in the absorbed energy and an increase in the maximum load. In the case of the addition of montmorillonite, an increase of approximately 7 % in Young's modulus was observed for MMT amount of 5 wt %. For the latter, the shape of the nanoparticles seems not to have an effect on the effective elastic properties unlike the state of dispersion and the aspect ratio of the MMT nanoparticles. The mechanical and electrical properties increase in the presence of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The Young's modulus increased by approximately 18.34 % for an amount of 2.5 wt % of MWCNTs and we also note a significant increase in the impact resistance and the penetration threshold which is located at 76, 65 J for an amount of 1wt % in MWCNTs. The electrical conductivity of the composite increased up to 680.07 % for a MWCNTs concentration of 3.5 wt %. These exceptional improvements come from carbon nanotubes which have both a very high aspect ratio and Young's modulus. For all the hybrid composites studied, the prediction of the effective elastic properties and the low velocity impact resistance are in agreement with the experimental data.

Keywords: Mechanical behavior, Elium acrylic resin, Glass fiber laminate composites, Nanoparticles, Multiscale finite element homogenization (FEH), Low velocity impact properties

Table des matières

Remerciements ..... **i**
Dédicace ..... **iv**
Résumé ..... **v**
Abstract ..... **vi**
Liste des figures ..... **xii**
Liste des tableaux ..... **xviii**
Notations ..... **xx**
Introduction générale **1**

Chapitre 1 : Propriétés mécaniques des matériaux composites à matrices polymères contenant des nanoparticules **6**

Introduction **7**
1. Généralités sur les matériaux composites à matrices polymères 7
1.1 Classification des matériaux composites à matrices polymères et à renforts fibreux 8
1.1.1 Classification selon le type de renfort 8
1.1.2 Classification selon la forme des renforts 9
1.2 Propriétés des constituants des composites stratifiés hybrides 11
1.2.1 Renforts fibreux 11
1.2.2 Résines polymères 13
1.2.3 Nanoparticules (nanocharges) 17
1.3 Mise en œuvre des composites stratifiés hybrides à matrices polymères 20
1.3.1 Procédés d'élaboration des composites stratifiés classiques 21
1.3.2 Techniques d'élaboration des composites stratifiés contenant des nanoparticules 23
1.3.3 Liaisons d'interfaces entre les constituants des composites 26
1.4 Echelles d'analyse du comportement mécanique des composites stratifiés 27
2. Comportement mécanique des matériaux composites stratifiés fibres de verre /matrice polymère contenant des nanoparticules : approche expérimentale 27
2.1 Propriétés mécaniques des stratifiés contenant des nano-feuillets d'argile 28
2.2 Propriétés mécaniques des stratifiés contenant des nanotubes de carbone ou du graphène 30
2.3 Propriétés des stratifiés contenant des argiles et des nanotubes de carbone 35
2.4 Propriétés mécaniques des stratifiés contenant des copolymères à blocs 36
3. Comportement mécanique des matériaux composites stratifiés fibres de verre /matrice polymère contenant des nanoparticules : approche analytique et numérique 39
3.1 Méthodologie d'homogénéisation d'un matériau hétérogène 39
3.2 Homogénéisation des composites stratifiés (classiques et hybrides) 43
3.3 Homogénéisation numérique au moyen du logiciel Digimat 46
3.4 Simulation numérique d'un impact basse vitesse avec Abaqus 48

Conclusion partielle.....51

Chapitre 2 : Mise en œuvre, caractérisation microstructurale et mécanique des matériaux composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des nanoparticules 52

Introduction 53
1. Présentation des matériaux de l'étude.....53
1.1 Caractéristiques des matrices polymères et des tissus de fibres de verre 53
1.1.1 PMMA.....53
1.1.2 Elium acrylique (E150) 54
1.1.3 Tissu de fibres de verre.....54
1.2 Caractéristiques des nanoparticules utilisées 55
1.2.1 Nano-feuillets d'argile (la montmorillonite) 55
1.2.2 Nanostrength® M53 56
1.2.3 Graphistrength® CW2-L A1 (MWCNTs).....57
2. Mise en œuvre des matériaux composites.....57
2.2 Préparation des nanocomposites.....57
2.2.1 Mise en œuvre des nanocomposites PMMA/argile organophile.....57
2.2.2 Mise en œuvre des nanocomposites Elium acrylique/Montmorillonite 58
2.3 Préparation des composites stratifiés 60
2.3.1 Mise en œuvre des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés MMT 61
2.3.2 Mise en œuvre des composites stratifiés renforcés par des Nanostrength® M53 67
2.3.3 Mise en œuvre des composites stratifiés contenant des nanotubes de carbone (MWCNTs) 67
3. Caractérisation microstructurale des composites 74
3.1 Protocole utilisé 74
3.2 Microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B.....75
3.3 Microstructures des nanocomposites Elium E150/montmorillonite (MMT).....78
3.4 Microstructures des composites stratifiés renforcés de Nanostrength®M53 79
3.4.1 Dispersion des torons et des fibres de verre 79
3.4.2 Dispersion des Nanostrength®M53 79
3.5 Microstructures des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés MWCNTs.....82
4. Caractérisation du comportement mécanique des composites stratifiés 85
4.1 Mécanique des composites stratifiés.....85
4.1.1 Loi de comportement élastique.....85
4.1.2 Modules élastiques de matériaux quasi-isotrope transverse et orthotrope 88
4.2 Propriétés élastiques des matériaux composites stratifiés 89

4.2.1 Protocole des essais de traction 89
4.2.2 Détermination des propriétés élastiques 90
4.2.3 Propriétés élastiques des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B 90
4.2.4 Propriétés mécaniques des nanocomposites et composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant les nanocharges d'argile (MMT) 92
4.2.5 Propriétés mécaniques des composites fibres de verre/Elium acrylique modifiés de Nanostrength® M53 94
4.2.6 Propriétés mécaniques des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone (MWCNTs) 97
5. Caractérisation électrique des matériaux composites stratifiés contenant des nanotubes de carbone 102
5.1 Techniques de l'analyse diélectrique dynamique et caractérisation par la spectroscopie diélectrique 103
5.1.1 Techniques de l'analyse diélectrique dynamique 103
5.1.2 Caractérisation par la spectroscopie diélectrique 105
5.2 Propriétés diélectriques des composites stratifiés contenant des nanotubes de carbone 107

Conclusion partielle 109

Chapitre 3 : Homogénéisation multi-échelle et simulations numériques des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des nanoparticules 110

Introduction 111
1. Démarche d'homogénéisation multi-échelles des matériaux composites 111
1.2 Organigrammes de l'homogénéisation multi-échelles 111
1.3 Description des étapes d'homogénéisation par les logiciels utilisés 114
1.3.1 ImageJ (outil d'analyse d'image) 114
1.3.2 Digimat-FE (outil de modélisation-multi-échelles) 115
2. Reconstruction des microstructures des matériaux composites 116
2.1 Etapes de reconstruction des microstructures 116
2.1.1 Description de l'analyse d'images avec ImageJ 116
2.1.2 Description de la création du VER avec Digimat-FE 116
2.2 Microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisites 20A ou 30B 117
2.2.1 Analyse de la dispersion spatiale avec la fonction de Ripley $K(r)$ 117
2.2.2 Analyse de la forme et de la taille des nanoparticules par ImageJ. 123
2.2.3 Reconstruction des microstructures (VERs) 125
2.3 Microstructures des nanocomposites Elium Acrylique /MMT 130
2.3.1 Caractérisation de la dispersion de la montmorillonite 130
2.3.2 VERs des nanocomposites Elium acrylique/MMT 131
2.4 Microstructures des nanocomposites Elium Acrylique/Nanostrength® M53 132

2.4.1 Microstructures basées sur l'analyse des images MEB 132
2.4.2 Microstructures basées sur l'analyse des images AFM 134
2.4.3 Microstructures basées sur la mesure des modules AFM (DMT modulus) 135
2.5 Microstructures des nanocomposites Elium/MWCNT 138
2.5.1 Contraintes liées à la dispersion des nanotubes de carbone (MWCNT) 138
2.5.2 VERs des nanocomposites Elium acrylique/MWCNT 138
2.6 Microstructures des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique 139
2.6.1 Approches de construction de la microstructure des composites stratifiés 139
2.6.2 VERs des composites stratifiés sans les déformations de torons (cas idéal) 141
2.6.3 Prise en compte de la déformation des torons 142
3. Détermination des propriétés élastiques effectives des matériaux composites 143
3.1 Modèles numériques et conditions aux limites 143
3.1.1 Cas des nanocomposites 143
3.1.2 Cas des composites stratifiés 144
3.2 Propriétés élastiques effectives des nanocomposites PMMA/Cloisites 20A ou 30B 145
3.2.1 Effet du facteur de forme des cloisites 20A ou 30B sur les propriétés élastiques 145
3.2.2 Comparaison des modules d'Young effectifs et expérimentaux 148
3.3 Propriétés effectives des composites stratifiés Elium acrylique/Nanostrength® M53 151
3.3.1 Propriétés élastiques des nanocomposites Elium acrylique/Nanostrength® M53 151
3.3.2 Impact de la déformation des torons sur les constantes élastiques effectives ... 153
3.3.3 Comparaison des propriétés élastiques effectives aux données expérimentales 155
3.4 Propriétés élastiques effectives des composites Elium acrylique/MMT 158
3.4.1 Propriétés élastiques effectives des nanocomposites Elium acrylique/MMT et comparaison aux données expérimentales 158
3.4.2 Propriétés élastiques effectives des composites stratifiés et comparaison aux données expérimentales 160
3.5 Propriétés élastiques effectives des composites stratifiés Fibres de verre/Elium acrylique modifiés de MWCNTs 163
3.5.1 Propriétés élastiques effectives des nanocomposites 163
3.5.2 Propriétés élastiques effectives des composites stratifiés fibres de verre/ Elium acrylique modifiés de MWCNTs 170
3.6 Prédiction des propriétés d'un composite contenant à la fois les nanotubes de carbone (MWCNTs) et la montmorillonite (MMT) 172
3.6.1 Principe de prédiction des propriétés effectives 173
3.6.2 Modules d'Young du matériau composite contenant à la fois les MWCNTs et MMT 173

Conclusion partielle.....174

Chapitre 4 : Etude de la résistance à l'impact basse vitesse des composites fibres de verre/Elium Acrylique contenant des nanoparticules.....176

Introduction 177

1. Caractérisation expérimentale de l'essai d'impact basse vitesse des composites stratifiés 177

1.1 Principe de l'essai d'impact basse vitesse 177

1.2 Caractérisation de l'essai d'impact basse vitesse.....179

1.3 Résistance à l'impact des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53) 181

1.4 Résistance à l'impact des composites stratifiés renforcés de MWCNTs.....185

2. Modélisation et simulation numérique de l'impact basse vitesse des composites stratifiés contenant des nanocharges 193

2.1 Plan de la simulation de l'impact basse vitesse des composites stratifiés 193

2.2 Modèles macroscopiques et endommagement des plis 194

2.3 Géométrie du modèle ply-fabric et conditions aux limites.....196

2.3.1 Géométrie du modèle ply-fabric.....196

2.3.2 Conditions aux limites et maillage des modèles macroscopiques.....197

2.4 Résultats de la simulation d'impact et comparaisons aux données expérimentales .198

2.4.1 Comparaison des prédictions numériques aux données expérimentales des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53 soumis à l'impact basse vitesse 198

2.4.2 Comparaison des prédictions numériques aux données expérimentales des composites stratifiés contenant les MWCNTs soumis à l'impact basse vitesse 202

Conclusion partielle.....206

Conclusion générale et perspectives 208

Annexes 214

Annexe 1 : Images des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone.....214

Annexe 2 : Effet de la tortuosité des torons sur les propriétés effectives des composites stratifiés fibres de verre (taffetas de 800 g/m^2) /Elium acrylique 215

Annexe 3 : Homogénéisation multi-échelle des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés de nanotubes de carbone (MWCNTs) et montmorillonite (MMT).....216

Références bibliographiques 217

Liste des figures

Figure 1: Place des matériaux composites dans l'aéronautique, (a) Boeing 787 Dreamliner et (b) Airbus A350×wb [4] 1

Figure 1-1: Composition d'un matériau composite à matrice polymère 8

Figure 1-2: Cartographie des composites à matrices polymères [20] 9

Figure 1-3 : Architecture des matériaux composites, (a) composite à particules, (b) composite à fibre courtes, (c) composite à fibres longues et (d) composite sandwichs [34] 10

Figure 1-4: Matériau composite stratifié hybride fibre de verre/ matrice polymère contenant des nanoparticules 11

Figure 1-5: (a) fibres de verre, (b) fibres de carbone et (c) fibres d'aramide 12

Figure 1-6: Architecture des fibres, (a) tissu unidirectionnel, (b) taffetas, (c) sergé et (d) satin [48] 13

Figure 1-7: (a) Différentes architectures des polymères et (b) enchaînements typiques des copolymères 13

Figure 1-8: Structures de nano-feuillets d'argile,(a) microstructure en nid d'abeille et (b, c) longs feuillets courbés [80] 18

Figure 1-9: Copolymères à blocs M-A-M, A-B-A, et S-B-M 18

Figure 1-10: (a,b) Images MET des nanotubes de carbone (CNTs) [95] et (c) formes des MWCNTs et SWCNTs 19

Figure 1-11: Procédés d'élaboration des composites stratifiés, (a) moulage au contact (Hand layup) [109], (b) pultrusion, (c) pré-imprégnés sous autoclave, (d) injection RTM, (e) injection C-RTM et (f) infusion de résine sous vide [41]. 22

Figure 1-12: Techniques de mise en œuvre des composites stratifiés hybrides [100] 24

Figure 1-13: Echelles de description des matériaux composites stratifiés 2D 27

Figure 1-14: Propriétés des composites hybrides fibres de verre/matrice époxy contenant des nano-feuillets d'argile en fonction de l'orientation des fibres, (a) dureté et (b) résistance à l'impact [120] 30

Figure 1-15: Comparaison des propriétés mécaniques des composites fibres de verre [45°/-45°] / époxy contenant des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs), (a) en traction et (b) en compression [147] 32

Figure 1-16: Propriétés des composites fibres de verre/époxy contenant des nanotubes de carbone multi-parois modifiés (MWCNT/PANi), (a) modules d'Young et (b) conductivité électrique [150] 34

Figure 1-17: Evolution de la contrainte en fonction de la déformation à la flexion pour différentes concentrations de CNTs et nano-feuillets d'argile (NC) [158] 36

Figure 1-18: (a) Prédiction des propriétés élastiques effectives par homogénéisation d'une microstructure hétérogène [175] et (b) schéma d'homogénéisation du modèle de Mori-Tanaka [180] pour un composite à deux phases [181] 40

Figure 1-19: Modules d'Young d'un matériau composite isotrope de type Al/SiCp en fonction de la fraction volumique des inclusions, pour différents modèles d'homogénéisation [185] 41

Figure 1-20: Cellule unitaire d'un composite unidirectionnel (matrice/fibre) 43

Figure 1-21: Champs d'applications de Digimat, MSC Hexagon group 46

Figure 2-1: Tissu de fibres de verre, (a) taffetas 1 de 600 g/m² et (b) taffetas 2 de 800 g/m² 55

Figure 2-2: Structuration de la montmorillonite (MMT) 56

Figure 2-3: Structuration du copolymère à blocs de type Nanostrength® M53..... 56

Figure 2-4: Mise en œuvre des nanocomposites par coulée de résine..... 59

Figure 2-5: Teintes des nanocomposites en fonction de la fraction massique de montmorillonite, (a) E150MMT1, (b) E150MMT3 et (c) E150MMT5. 60

Figure 2-6: Procédé d'infusion sous vide simultanée de 4 plaques composites..... 61

Figure 2-7: Présence de montmorillonite (MMT) piégée dans la grille d'infusion..... 62

Figure 2-8: Teintes des différents mélanges maîtres MMA/MMT obtenues pour chaque fraction massique de MMT, (a) 1 %, (b) 3% et (c) 5% 64

Figure 2-9: Mise en œuvre des composites par imprégnation de tissus de fibres de verre 65

Figure 2-10: Illustration du test de diffusion de la résine Elium dans les tissus de fibres de verre..... 66

Figure 2-11: Diffusion de la résine dans les plis imprégnés de MMT 66

Figure 2-12: Test de solubilité des nanotubes de carbone (MWCNTs) dans la résine Elium E150 pour une fraction massique de 0,5 %..... 68

Figure 2-13: Plaques composites stratifiés contenant des MWCNTs obtenues au C-RTM..... 68

Figure 2-14: Plaque de résine Elium acrylique contenant 0,2 % de Graphistrength® CW2-L A1 69

Figure 2-15: Teintes obtenues en fonction de la fraction massique de Graphistrength® CW2-L A1, (a) 0, 5 %, (b) 1%, (c) 1,5 %, (d) 2 %, (e) 2,5 %, (f) 3 %, (g) 3,5 % et (h) 4 %. 70

Figure 2-16: Plaques de composites stratifiés après la mise en œuvre par infusion sous vide, (a, b) fibres de verre/ E150 et (c) fibres de verre/ E151..... 71

Figure 2-17: Processus de polymérisation radicale libre du monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) au poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) avec l'initiateur de peroxyde 71

Figure 2-18: Graphe de diffusion de la résine en fonction de la fraction massique de MWCNTs..... 73

Figure 2-19: Equipements utilisés, (a) appareils de polissage mécanique (Minitech 263-Presi), (b) appareils de polissage ionique (PECS II model 695) et (c) microscope électronique à balayage JEOL JSM-7001F 75

Figure 2-20: Microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisite20A (500 nm), (a) PMMAC20A1, (b) PMMAC20A2, (c) PMMAC20A3, (d) PMMAC20A4 et (e) PMMAC20A5..... 76

Figure 2-21: Microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisite 30B (500 nm), (a) PMMAC30B1, (b) PMMAC30B2, (c) PMMAC30B3, (d) PMMAC30B4 et (e) PMMAC30B5..... 77

Figure 2-22: Images MET des nanocomposites Elium E150/montmorillonite, (a) microstructure E150MMT1, (b) microstructure E150MMT3 et (c) microstructure E150MMT5..... 78

Figure 2-23: Images MEB du composite sans charges E150/GF, (a) organisation des torons et (b) dispersion des fibres de verre dans le toron..... 79

Figure 2-24: Images MEB des composites stratifiés chargés en Nanostrength®M53,observation effectuée dans la zone riche en résine (a) microstructure à une fraction massique de 5 % et (b) microstructure à une fraction massique de 15 % [20]..... 80

Figure 2-25: Images de la topographie et de la phase d'une zone riche en résine, des composites chargées en Nanostrength®M53, (a, b) composite E150NS5/GF et (c, b) composite E150NS10/GF 81

Figure 2-26: Nano-structuration d'une zone riche en résine des composites chargées en Nanostrength®M53, (a) composite E150NS5/GF et (b) E150NS10/GF 82

Figure 2-27: Caractérisation par MEB des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés par les nanotubes de carbone (MWCNTs) 83

Figure 2-28:Caractérisation par AFM des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés par les nanotubes de carbone, (a) zone moins riche en nanotubes de carbone et (b) zone riche en nanotubes de carbone 83

Figure 2-29: Images AFM des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone à une fraction massique de 2 %, (a, b) images topographique et phase de la zone moins riche en nanotubes et (c, d) images topographique et phase de la zone riche en nanotubes..... 84

Figure 2-30: Dimensions des éprouvettes de traction, (a) selon la norme ISO 527-2 pour les nanocomposites et (b) selon la norme ISO 527-4 pour les composites stratifiés 89

Figure 2-31: Evolution du module d'Young en fonction de la fraction massique des cloisites 20A et 30B [5] 91

Figure 2-32: Courbes contrainte-déformation obtenues pour différentes fractions massiques de montmorillonite (MMT), (a) pour les nanocomposites et (b) pour les composites stratifiés 93

Figure 2-33: Courbes contrainte nominale en fonction de la déformation nominale des composites contenant des Nanostrength® M53 pour une vitesse de sollicitation de 1 mm/min 95

Figure 2-34: Courbes contrainte nominale-déformation nominale des composites contenant du Graphistrength® CW2-L A1 pour une vitesse de sollicitation de 1 mm/min 97

Figure 2-35: Comparaison du module d'Young dans les sens chaîne (E11) et trame (E22) des composites stratifiés renforcés par le Graphistrength® CW2-L A1 101

Figure 2-36: Etat d'endommagement des éprouvettes de traction à 1mm/mn en fonction de la fraction massique de nanotubes de carbone (MWCNTs) 101

Figure 2-37: Modèle d'un condensateur plan, (a) sans diélectrique et (b) avec diélectrique..... 104

Figure 2-38: Dispositif de mesure des propriétés diélectriques par un système de condensateur à lames parallèles sur l'équipement BDS Novocontrol Concept 40 106

Figure 2-39: Spectres des analyses diélectriques des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique renforcés de Graphistrength® CW2 LA1..... 108

Figure 3-1:Organigramme d'homogénéisation multi-échelles des matériaux composites au moyen de Digimat-FE..... 112

Figure 3-2: Organigramme d'homogénéisation des matériaux composites en une étape 113

Figure 3-3: Interface du logiciel ImageJ contenant l'image MET du nanocomposite PMMAC20A1..... 114

Figure 3-4: Plan de travail avec Digimat-FE [201] 115

Figure 3-5: Illustration du facteur (k_{ij}) des effets de bords..... 119

Figure 3-6: Analyse d'un semis de points par la fonction de Ripley K(r) [277] 120

Figure 3-7: Courbes des fonctions de Ripley (f1, f2 et f3) en fonction de la fraction massique de cloisite 20A, (a) PMMAC20A1, (b) PMMAC20A2, (c) PMMAC20A3, (d) PMMAC20A4, (e) PMMAC20A5, et (f) moyenne des courbes[238] 121

Figure 3-8: Courbes des fonctions de Ripley (f1, f2 et f3) en fonction de la fraction massique de la cloisite 30B, (a) PMMAC30B1, (b) PMMAC30B2, (c) PMMAC30B3, (d) PMMAC30B4, (e) PMMAC30B5, et (f) moyenne des courbes [238] 122

Figure 3-9: Etapes d'analyse des nanoparticules par ImageJ, (a) image MET du PMMAC20A1, (b) génération du seuil de gris et isolation des nanoparticules et (c) numérotation et délimitation des nanoparticules..... 124

Figure 3-10: VERs des nanocomposites de facteur de forme AR1 : inclusions de type plaquettes (disques) (a) PMMAC20A1, (b) PMMAC20A3, (c) PMMAC20A5 ; inclusions de type prisme (d) PMMAC20A1, (e) PMMAC20A3, (f) PMMAC20A5 127

Figure 3-11: VERs des nanocomposites de facteur de forme AR1 : inclusions de type plaquettes (disques) (a) PMMAC30B1, (b) PMMAC30B3, (c) PMMAC30B5 ; inclusions de type prisme (d) PMMAC30B1, (e) PMMAC30B3, (f) PMMAC30B5 128

Figure 3-12: Effet du facteur de forme sur le VER, (a, b, c) inclusions de type plaquettes (disques) pour le PMMAC20A1 et (d, e, f) inclusions de type prisme pour le PMMAC30B1 129

Figure 3-13: Etapes d'analyse des nanoparticules par ImageJ, (a) image MET du nanocomposite E150MMT5, (b) génération du seuil de gris et isolation des nanoparticules et (c) délimitation des nanoparticules..... 130

Figure 3-14: Microstructures des nanocomposites à matrice Elium acrylique avec une fraction massique de montmorillonite de 5 %, (a) VER1 avec un facteur de forme de 0,02 et (b) VER2 avec un facteur de forme de 0,05..... 132

Figure 3-15: Analyse de la dispersion des Nanostrength® M53, (a) délimitation des petites particules et (b) délimitation des agrégats de particules 133

Figure 3-16: VERs des nanocomposites Elium acrylique /Nanostrength® M53 basés sur les images MEB, (a) VER à 5 % de NS, (b) VER à 10 % de NS et (c) VER à 15 % NS..... 134

Figure 3-17: VERs des nanocomposites Elium acrylique/Nanostrength® M53 basés sur les images AFM, (a) VER à 5 % de NS, (b) VER à 10 % de NS et (c) VER à 15 % NS..... 135

Figure 3-18: Cartographie de modules AFM (DMT modulus) du composite E150NS10/GF 136

Figure 3-19: VERs des nanocomposites Elium acrylique/Nanostrength® M53 basés sur les modules AFM DMT, (a) VER à 5 % de NS, (b) VER à 10 % de NS et (c) VER à 15 % NS..... 137

Figure 3-20: VERs des nanocomposites Eliun acrylique/MWCNTs, (a) distribution aléatoire de 4 % d'agrégats de Graphistrength, (b) distribution aléatoire de à 0,5 % de nanotubes de carbone incurvées et (c) distribution de 2 % de nanotubes de carbone orientés dans la direction x..... 139

Figure 3-21: Caractéristiques des torons, (a) paramètres idéals du taffetas, défauts des torons dans Digimat-FE : (b) ratio d'espacement vertical des torons et (c) tortuosité des torons. 140

Figure 3-22: Etapes de construction de la microstructure des composites stratifiés, (a) création du toron, (b) pli élémentaire à deux torons du taffétas1, (c) VER du stratifié à 4 plis taffetas1, (d) VER du stratifié à 4 plis taffetas 2 et (e) profil du VER du taffetas 2 contenant des nanoparticules..... 141

Figure 3-23: VERs des composites stratifiés en fonction des paramètres des torons 143

Figure 3-24: Modèle numérique du PMMAC20A1 pour AR1, (a) orientation aléatoire des plaquettes disques, (b) modèle numérique et (c) maillage avec les éléments tétraédriques (C3D4)..... 144

Figure 3-25: (a) Modèle numérique du composite stratifié (taffetas 1) et (b) maillage du modèle numérique avec des éléments de type voxel..... 145

Figure 3-26: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites PMMA/C20A, (a, c, e) inclusions de type plaquette et (b, d, f) inclusions de type prisme..... 146

Figure 3-27: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites PMMA/C30B, (a, c, e) inclusions de type plaquette et (b, d, f) inclusions de type prisme..... 147

Figure 3-28: Comparaison des modules d'Young effectifs et expérimentaux en fonction du facteur de forme des nanoparticules, (a, c, e) nanocomposites PMMA/C20A et (b, d, f) nanocomposites PMMA/C30B 149

Figure 3-29: Modèle numérique et maillage avec les éléments tétraédriques du nanocomposite E150NS3 contenant 20 % d'agrégats 151

Figure 3-30: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites Elium acrylique/ Nanostrength® M53, (a) modules d'Young, (b) modules de cisaillement et (c) coefficients de Poisson..... 152

Figure 3-31: Impact de la déformation des torons sur les propriétés élastiques effectives 154

Figure 3-32: Comparaison des propriétés homogénéisées des composites stratifiés aux données expérimentales, (a) modules d'Young, (b) modules de cisaillement et (c) coefficients de Poisson 156

Figure 3-33: Influence des Nanostrength® M53 sur le module d'Young du composite stratifié 157

Figure 3-34: Modèle numérique et maillage avec les éléments tétraédriques du nanocomposite Elium acrylique contenant 5 % de MMT d'aspect ratio de 0,05..... 158

Figure 3-35: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites Elium acrylique/MMT obtenues pour différents facteurs de forme des nanoparticules, (a) modules d'Young, (b) modules de cisaillement et (c) coefficients de Poisson 159

Figure 3-36: Comparaisons des modules d'Young effectifs avec les données expérimentales 159

Figure 3-37: Modules d'Young effectifs des composites stratifiés contenant la montmorillonite (MMT) 161

Figure 3-38: Comparaison des modules d'Young effectifs des composites stratifiés contenant la montmorillonite avec les données expérimentales..... 163

Figure 3-39: Modèle numérique et maillage avec les éléments tétraédriques du nanocomposite Elium acrylique contenant 4 % de MWCNTs avec des particules de forme plaquettaire ovale..... 164

Figure 3-40: Influence du facteur de forme et de la tortuosité des nanotubes de carbone (MWCNTs) pour une fraction massique de 0,5 %..... 165

Figure 3-41: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites à matrice Elium acrylique contenant des particules de MWCNTs de forme plaquettaire ovale, (a) modules d'Young, (b) modules de cisaillement et (c) coefficients de Poisson..... 167

Figure 3-42: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites à matrice Elium acrylique/MWCNTs en fonction de l'orientation des nanoparticules, (a, c, e) pour les nanotubes incurvés et (b, d, f) pour les nanotubes droits..... 168

Figure 3-43: Evolution du module d'Young des nanocomposites Elium acrylique/MWCNTs en fonction de la forme et de l'orientation des particules..... 169

Figure 3-44: Modules d'Young effectifs des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des MWCNTs 171

Figure 3-45: Comparaison des modules d'Young effectifs des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des MWCNTs aux données expérimentales 172

Figure 3-46: Evolution du module d'Young en fonction de la fraction massique de nanotubes de carbone (2 % en MWCNTs) et de montmorillonite (1 à 5 % en MMT), (a) nanocomposites et (b) composites stratifiés 173

Figure 4-1: Mise et maintien en position de l'éprouvette pour l'essai d'impact basse vitesse [295]..... 178

Figure 4-2: Dispositifs d'essai d'impact basse vitesse, (a) tour de chute Instron CEAST 9350 [20] et (b) tour de chute Zwick/Roell Amsler HIT2000F..... 179

Figure 4-3: Courbes typiques d'un essai d'impact du composite stratifié fibres de verre /Elium acrylique, (a) courbe force-déplacement et (b) courbe énergie-temps [8]. 180

Figure 4-4: Effet de la fraction massique des Nanostrength® M53 sur les propriétés à l'impact basse vitesse des composites stratifiés, (a, c, e) courbes force-déplacement pour des énergies d'impact de 30,40 et 50 J ; (b, d, f) courbes énergie-temps pour des énergies d'impact de 30,40 et 50 J 182

Figure 4-5: Effet de la fraction massique des nanotubes de carbone (MWCNTs) sur les propriétés à l'impact basse vitesse des composites stratifiés, (a, b) courbes forces-déplacement et énergies-temps à 10 J ; (c, d) courbes forces-déplacement et énergies-temps à 20 J..... 186

Figure 4-6: Effet de la fraction massique des nanotubes de carbone (MWCNTs) sur les propriétés à l'impact basse vitesse des composites stratifiés, (a, b) courbes forces-déplacement et énergies-temps à 40 J ; (c, d) courbes forces-déplacement et énergies-temps à 60 J..... 188

Figure 4-7: Effet de la fraction massique des nanotubes de carbone (MWCNTs) sur le seuil de pénétration des composites stratifiés, (a) courbes des énergies absorbées en fonction de l'énergie d'impact et (b) courbes des énergies élastiques en fonction de l'énergie d'impact..... 190

Figure 4-8: Effet de la fraction massique des nanotubes de carbone (MWCNTs) sur la zone d'endommagement des composites stratifiés E151T2/GF, E151MWCNT1/GF et E151MWCNT2/GF 191

Figure 4-9: Plan de la simulation de l'impact basse vitesse des composites stratifiés. 193

Figure 4-10: Modèle numérique de l'impact avec les conditions aux limites..... 197

Figure 4-11: Comparaison des prédictions numériques avec les données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 30, 40 et 50 J, au moyen des courbes forces-déplacement, (a, c, e) pour le composite E150T1/GF et (b, d, e) pour le composite E150NS10/GF 199

Figure 4-12: Comparaison des prédictions numériques avec les données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 30, 40 et 50 J, au moyen des courbes énergie-temps, (a, c) pour le composite E150T1/GF et (b, d) pour le composite E150NS10/GF 200

Figure 4-13: Zones de dommages en cisaillement des composites stratifiés E150T1/GF et E150NS10/GF pour des énergies d'impact de 30, 40 et 50 J 201

Figure 4-14: Comparaison des prédictions numériques avec les données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 10 et 20 J, au moyen des courbes forces-déplacement, (a, c) pour le composite E151T2/GF et (b, d) pour le composite E151MWCNT1/GF 202

Figure 4-15: Comparaison des prédictions numériques avec les données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 40 et 60 J, au moyen des courbes forces-déplacement, (a, c, e) pour le composite E151T2/GF et (b, d, e) pour le composite E151MWCNT1/GF203

Figure 4-16: Comparaison des prédictions numériques aux données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 10, 20, 40 et 60 J, au moyen des courbes Energie-temps, (a, c, e) pour le composite E151T2/GF et (b, d, e) pour le composite E151MWCNT1/GF 204

Figure 4-17: Zones de dommages en cisaillement des composites stratifiés E151T2/GF et E151MWCNT1/GF pour des énergies d'impact de 10, 20, 40 et 60 J 205

Figure A-1:(a) test de polymérisation après la formulation de la résine E151 et (b) test de diffusion de la résine Elium E151 214

Figure A-2: Plaques de composites stratifiés contenant les Graphistrength® CW2-LA1 (MWCNTs) ... 214

Figure A-3: VERs en fonction des paramètres des torons (cas des fibres de verre de 800 g/m^2) 215

Figure A-4: Impact de la déformation des torons sur les propriétés élastiques effectives (cas des fibres de verre de 800 g/m^2) 215

Figure A-5: Schémas d'homogénéisation multi-échelle [201] 216

Figure A-6: Etapes d'homogénéisation des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés de nanotubes de carbone (MWCNTs) et montmorillonite (MMT) 216

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Caractéristiques mécaniques moyenne en traction des fibres de verre-E, de carbone et d'aramide [48] 12

Tableau 1-2: Propriétés des thermodurcissables les plus utilisés dans la mise en œuvre des matériaux composites [23] 14

Tableau 1-3: Propriétés thermomécaniques de résines thermoplastiques [48] 15

Tableau 1-4: Propriétés mécaniques de la matrice Elium acrylique E150 à la traction [34] 16

Tableau 1-5: Propriétés mécaniques et thermiques des SWCNTs et MWCNTs [92] 20

Tableau 2-1: Propriétés de la résine Elium E150, du PMMA et de la fibre de verre..... 54

Tableau 2-2: Propriétés des nanoparticules utilisées..... 57

Tableau 2-3: Désignations des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B 58

Tableau 2-4: Informations sur le mélange Elium acrylique/Montmorillonite 59

Tableau 2-5: Détermination du volume du mélange maître (MMA/MMT) 64

Tableau 2-6: Désignation des composites stratifiés en fonction de la fraction massique de montmorillonite..... 65

Tableau 2-7: Désignation des composites stratifiés fibres de verre/Elium E150 modifiés de Nanostrength® M53..... 67

Tableau 2-8: Détermination du volume de Graphistrength® CW2-L A1(MWCNTs)..... 70

Tableau 2-9: Désignation des composites stratifiés contenant des MWCNTs. 72

Tableau 2-10: Différents degrés d'anisotropie des matériaux [239]..... 87

Tableau 2-11: Modules d'Young des nanocomposites et composites stratifiés en fonction de la fraction massique de montmorillonite..... 94

Tableau 2-12: Propriétés mécaniques des matériaux composites en fonction de la fraction massique en Nanostrength® M53. 96

Tableau 2-13: Propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites stratifiés (sens chaîne) en fonction de la fraction massique de Graphistrength® CW2-L A1 98

Tableau 3-1: Distribution des diamètres des nanoparticules de cloisites 20A et 30B 125

Tableau 3-2: Distribution des agrégats de montmorillonite dans la matrice Elium acrylique.... 131

Tableau 3-3: Distribution des diamètres des nanoparticules de Nanostrength® M53 obtenue par l'analyse des images MEB 133

Tableau 3-4: Modules AFM (DMT modulus) du système Elium acrylique Nanostrength 137

Tableau 3-5: Désignation des plis des VERs en fonction des déformations des torons 153

Tableau 3-6: Désignation des propriétés homogénéisées des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53.....155

Tableau 3-7: Désignation des propriétés homogénéisées des composites stratifiés contenant la montmorillonite.....161

Tableau 3-8: Désignation des nanocomposites en fonction de la forme et de l'orientation des nanoparticules de MWCNTs.....166

Tableau 3-9: Désignation des propriétés homogénéisées des composites stratifiés contenant des MWCNTs.....170

Tableau 4-1: Résultats d'impact basse vitesse des composites stratifiés renforcés par les Nanostrength® M53 à 30, 40 et 50 J.....183

Tableau 4-2: Résultats des essais d'impact basse vitesse des composites stratifiés renforcés par des nanotubes de carbone (MWCNTs) pour des énergies d'impact de 10 et 20 J.....187

Tableau 4-3: Résultats des essais d'impact basse vitesse des composites stratifiés renforcés par les nanotubes de carbone (MWCNTs) pour les énergies d'impact de 40 et 60 J.....189

Tableau 4-4: Paramètres d'endommagement inter-laminaire [210] 196

Notations

Symboles

γ : Déformation en cisaillement transverse
$\langle\varepsilon\rangle$: Tenseur des déformations moyennes
ε' : Permittivité diélectrique réelle
ε^e : Tenseur des déformations
ε_d : Permittivité diélectrique
ε_{ij} : Champ de déformation
$\bar{\varepsilon}_{ij}$: Champ de déformation équivalent
ν : Coefficient de poisson effectif
ν_{ij} : Coefficient de poisson dans le plan (i, j)
$\langle\sigma\rangle$: Tenseur des contraintes moyennes
σ : Tenseur des contraintes
σ' : Conductivité électrique réelle
σ_d : Conductivité électrique
σ_{ij} : Contrainte normale dans le plan (i, j)
χ : Susceptibilité électrique du diélectrique

C : Tenseur de rigidité
$\overline{\mathbf{C}}$: Tenseur de rigidité équivalent
d_f : Variable d'endommagement pour la fibre
d_m : Variable d'endommagement pour la matrice
E : Module d'Young
E_a : Energie absorbée
E_e : Energie élastique
E_i : Energie d'impact
E_d : Champ électrique
E_{ij} : Module d'Young dans le plan (i, j)
G : Module de cisaillement
G_{ij} : Module de cisaillement plan (i, j)
G_I : Energie de déformation en mode I
G_{II} : Energie de déformation en mode II
G_{III} : Energie de déformation en mode III
m : Masse
Q : Charge de condensateur
S : Tenseur de souplesse
T_f : Température de fusion
T_g : Température de transition vitreuse

Abréviations

2D : Bi-dimensions
3D : Tri- dimensions

4D	: Quatre dimensions
ABS	: Acrylonitrile butadiene styrene
AFM	: Atomic Force Microscope
AFM	: Microscopie a force atomique
ATG	: Analyse thermogravimétrique
BDS	: Broadband Dielectric Spectroscopy
CAE	: Computer Aided Engineering
CNTs	: Carbon nanotubes
C-RTM	: Compression Resin Transfer Modeling
CVD	: Chemical Vapor Deposition
DEP	: Diagramme de profil énergétique
DMT	: Derjaguin-Muller-Toporov
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
EF	: Eléments finis
FEH	: Finite element homogenization
GD	: Grande diffusion
GD	: Grande diffusion
GNPs	: Graphene nanoplatelets
LCM	: Liquid composite moulding
LRI	: Liquid resin infusion
M-A-M	: Copolymère Polyméthylméthacrylate-b-polybutylacrylate-b- polyméthylméthacrylate
MEB	: Microscopie électronique à balayage
MET	: Microscopie électronique à/en Transmission
MFH	: Mean field homogenization
MHA	: Méthode d'homogénéisation asymptotique
MMA	: Méthacrylate de Méthyle
MMT	: Montmorillonite
MSG	: Mécanique du génome de structure
MWCNTs	: Multi-walled Carbon nanotubes
PBC	: Periodic boundary conditions
PCB	: Printed circuit board
PMMA	: Poly(Méthacrylate de Méthyle)
RTM	: Resin Transfer Modeling
SG	: Génome de structure
SWCNTs	: Single walled Carbon nanotubes
TD	: Thermodurcissable
TDS	: Technical data sheet
TP	: Thermoplastiques
UD	: Unidirectionnel
UV	: Ultra-Violet
VARI	: Vacuum assisted resin infusion
VER	: Volume élémentaire représentatif
VIMP	: Vacuum infusion molding

Introduction générale

Les matériaux composites stratifiés à matrice polymère possèdent de nombreux avantages notamment une bonne résistance mécanique et un gain en masse, qui les rendent incontournables dans plusieurs domaines d'activités, tels que l'aéronautique, l'automobile et le naval [1–3]. L'exemple de la Figure 1 met bien en évidence l'utilisation des matériaux composites stratifiés dans l'aéronautique qui est estimée à plus de 50 % en comparaison aux autres matériaux que comportent les avions de type Boeing 787 Dreamliner et Airbus A350×wb. Cette image traduirait en réalité les performances mécaniques exceptionnelles qu'offrent les matériaux composites stratifiés à matrice polymère, dépendamment du type de fibres utilisés, ce qui justifie en fait leurs champs diversifiés d'applications selon Bazli et Bazli. [4].

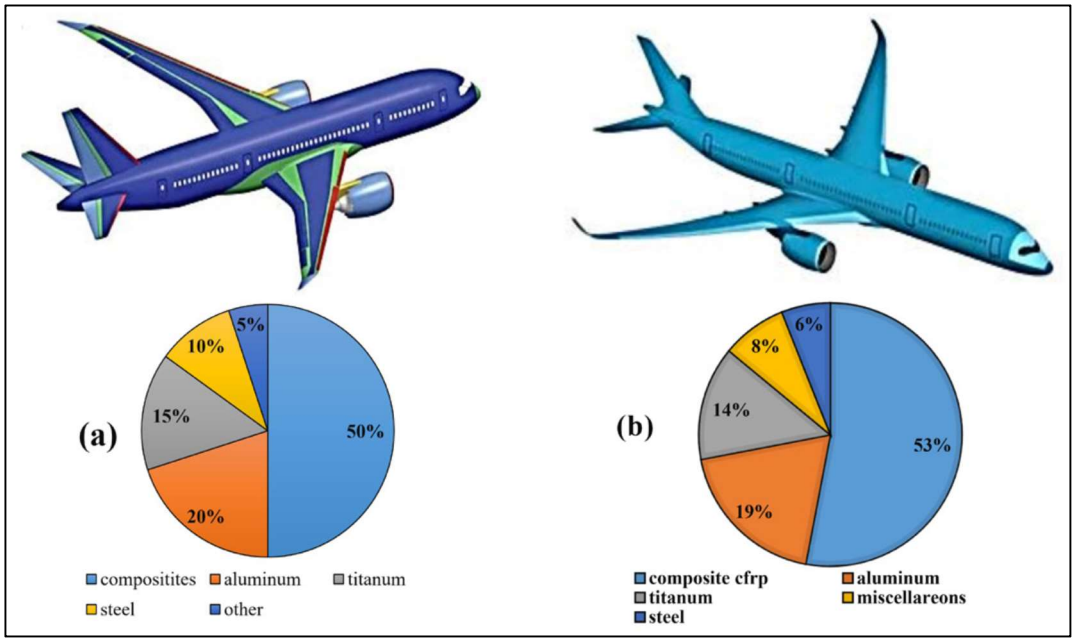


Figure 1: Place des matériaux composites dans l'aéronautique, (a) Boeing 787 Dreamliner et (b) Airbus A350×wb [4]

Depuis des décennies, l'amélioration des propriétés des composites stratifiés constitue un intérêt majeur pour de nombreux secteurs de l'industrie du composite. Pour atteindre cet objectif, des stratégies sont mises en place pour améliorer les performances multifonctionnelles des composites stratifiés. Parmi ces stratégies, on peut noter l'utilisation de renforts de taille nanométrique aux côtés des fibres de renforcement traditionnelles, à l'échelle microscopique. Les nano-feuillets d'argile ont été par exemple utilisés pour l'amélioration des propriétés mécaniques et de la stabilité thermique des matrices polymères. Cette amélioration a été notamment amplifiée

par l'exfoliation de la nanocharge dans la matrice polymère [5, 6]. Les nano-feuillets permettent également d'améliorer la tenue aux feux des composites [7]. L'utilisation des copolymères à blocs, qui ont la capacité de se solubiliser dans la matrice polymère et de former des nanostructures permettent d'améliorer la tenue au(x) choc(s) des composites, en luttant notamment contre la fissuration matricielle au sein du composite stratifié [8, 9]. Une variété de nanotubes de carbone (CNTs), notamment les nanotubes de carbone multi-parois, de l'anglais « Multi-walled carbon nanotubes » (MWCNTs), sont habituellement utilisés comme renfort à l'échelle nanométrique dans les polymères conventionnels renforcés de fibres. Ils permettent aux composites résultant d'arborer non seulement une meilleure conductivité électrique, mais également des propriétés mécaniques élevées. Ces différentes propriétés sont dues au facteur de forme élevé des MWCNTs et leur module d'Young très élevé (environ 1 TPa) [10–13]. Cependant, les impuretés des catalyseurs, la difficulté à disperser les nanotubes de carbone et les coûts élevés de ces derniers sont les principaux obstacles qui entravent leurs applications. Les nano-feuillets de graphène (GNPs) peuvent être utilisés comme renforts alternatifs à l'échelle nanométrique pour résoudre ces problèmes. L'introduction des feuillets de graphène à l'échelle nanométrique peut contribuer à l'amélioration des propriétés mécaniques, électriques et thermiques [14–16].

Les composites à matrice thermodurcissables (époxy, polyester) offrent une bonne tenue à la chaleur en plus de leurs performances mécaniques. Cependant, les enjeux environnementaux actuels qui privilégient la recyclabilité des matériaux pourraient à terme limiter leur utilisation. Dans le but de trouver une alternative aux résines polymères thermodurcissables, la société ARKEMA travaille en collaboration depuis de nombreuses années avec l'Institut de Recherche et Technologique Matériaux Métallurgie et Procédés (IRT M2P) sur un projet dénommé « projet coach » [17]. L'objectif de ce projet est de trouver les formulations de résine acrylique et les procédés adéquats de mise en œuvre de matériaux composites afin de répondre aux exigences et besoins des marchés, tels que le transport, la construction, l'énergie, etc.). Les efforts conjoints des deux partenaires ont récemment permis de développer une résine thermoplastique liquide, connue sous le nom commercial d'Elium acrylique [18]. Cette résine est compatible avec de nombreuses fibres, notamment la fibre de verre, la fibre de carbone, la fibre d'aramide et des fibres naturelles [19]. La résine Elium acrylique permet d'obtenir des composites détenant des propriétés mécaniques élevées, avec l'avantage d'être post-formables et recyclables.

Les travaux de Kinvi-Dossou [20], menés dans le cadre du projet coach, ont montré une amélioration de la tenue à l'impact des composites stratifiés à matrice Elium acrylique renforcés par des tissus de fibres de verre, lorsqu'on les compare aux composites stratifiés à matrices

thermodurcissables (époxy et polyester) [8, 21]. Dans ces mêmes travaux, l'ajout de copolymères à blocs M-A-M et A-B-S à la matrice Elium acrylique a permis aux composites stratifiés résultants de détenir une bonne tenue à l'impact plus que les composites sans nanoparticules. Pour ces derniers, les propriétés mécaniques en traction n'ont pas été déterminées. Les matrices polymères notamment l'Elium acrylique et la fibre de verre étant des diélectriques [22], les propriétés des matériaux composites résultants ne seraient que d'ordre mécanique [23–26]. De ce fait, leurs utilisations seraient limitées dans certaines applications nécessitant des matériaux conducteurs. L'ajout de nanoparticules (nanocharges) notamment les nano-feuillets d'argile et les nanotubes de carbone aux composites stratifiés à matrice Elium acrylique pourrait les rendre conducteurs, tout comme le cas des stratifiés à matrices thermodurcissables (époxy, polyester) [27–29]. Ces matériaux composites qui deviendraient conducteurs (électrique et/ou thermique), en plus de leurs performances mécaniques, pourraient par exemple remplacer les châssis et carrosseries de voiture. Ces composites conducteurs seraient donc utiles dans l'automobile du moment où une diminution de poids propre des véhicules est de plus en plus nécessitée. Ces composites hybrides étant recyclables pourraient satisfaire aux enjeux environnementaux actuels et donc constitueraient une alternative de remplacement des métaux, contrairement aux composites à matrices thermodurcissables qui sont peu recyclables [30].

Dans la littérature, peu de travaux ont été effectués sur les composites stratifiés fibres de verre/matrice Elium acrylique et de ce fait, la fonctionnalisation de ces composites par l'intégration de nanoparticules demeure à ce jour inexplorée. L'objectif de notre thèse, dont le thème est : « **Étude du comportement mécanique des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des nanoparticules** », est de comprendre au travers d'une approche expérimentale et de modélisation numérique, l'effet de la microstructure sur le comportement mécanique des composites stratifiés à matrice Elium acrylique renforcés par des nanoparticules. Notre étude qui est également liée au « projet coach » emboite le pas dans la fonctionnalisation des composites stratifiés fibres de verre /matrice Elium acrylique contenant les nanoparticules que sont : les nano-feuillets d'argile (la montmorillonite), les copolymères à blocs M-A-M (Nanostrength® M53) et les Graphistrength® CW2-L A1 (un mélange-maître de résine thermoplastique et de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs)). Notre thèse est structurée en quatre chapitres.

Il s'agit dans le premier chapitre de faire une revue bibliographique récente traitant de la mise en œuvre des matériaux composites hybrides et des techniques de caractérisation utilisées. Les propriétés des constituants sont d'abord présentées ainsi que les différentes techniques

utilisées pour l'intégration des nanoparticules au composite stratifié traditionnel. Cette partie est fondamentale dans la mesure où elle servira de base pour le choix du procédé de mise en œuvre à utiliser. Les propriétés mécaniques, dépendamment de chaque type de nanoparticule, sont ensuite présentées pour en mesurer leurs impacts respectifs sur le comportement mécanique des composites. Certaines méthodes d'homogénéisations analytiques et numériques sont également décrites dans ce chapitre afin d'identifier la méthode appropriée pour la prédiction des propriétés effectives des composites étudiés. A cet effet, la méthode d'homogénéisation multi-échelle par l'utilisation du code commercial Digimat-FE a été choisie pour la détermination des propriétés effectives et le logiciel Abaqus/CAE a servi à la simulation numérique de l'impact basse vitesse. Les deux outils numériques utilisés et la méthodologie d'évaluation des propriétés des composites font respectivement l'objet des chapitres 3 et 4 après la phase de mise en œuvre et de caractérisations expérimentales dont traite le chapitre 2.

Le procédé d'infusion de résine sous vide a été utilisé pour la mise en œuvre des matériaux composites stratifiés, par l'intégration des Nanostrength® M53 à la résine acrylique et par imprégnation de tissus de fibres de verre dans le cas de l'ajout de la montmorillonite et des Graphistrength® CW2-L A1 au composite final. Les microstructures obtenues pour chaque type de composite ont été caractérisées par des techniques, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie à force atomique (AFM). Les essais mécaniques en traction et des analyses par la spectroscopie diélectrique (BDS) ont été respectivement utilisés pour la détermination des propriétés mécaniques en traction et électriques. Les propriétés obtenues ont été présentées selon chaque type de nanoparticule et elles ont également été commentées et discutées. Les microstructures de chaque type de composite ont servi d'appui à la reconstruction des microstructures numériques dans le chapitre 3 qui fait l'objet de la détermination des propriétés effectives.

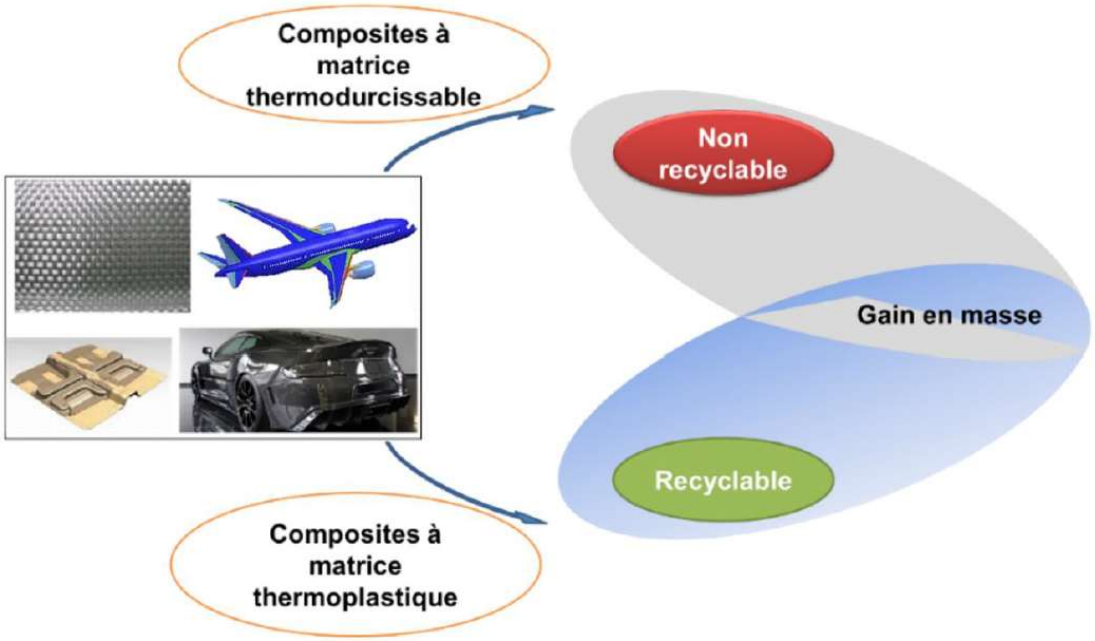
Les propriétés effectives ont été déterminées par l'utilisation de procédures d'homogénéisations multi-échelles basées sur la méthode de calcul par les éléments finis. Le logiciel ImageJ a permis de déterminer la dispersion spatiale et la taille des nanoparticules qui ont été utilisées dans la reconstruction des microstructures. Le logiciel Digimat-FE a été utilisé non seulement pour la reconstruction des microstructures, mais aussi, pour le calcul des propriétés effectives. Les propriétés effectives obtenues ont d'abord été comparées entre-elles selon le type et les facteurs de formes attribués aux nanoparticules. Elles ont été ensuite comparées aux données expérimentales. La prédiction des propriétés effectives d'un composite stratifié contenant à la fois la montmorillonite (MMT) et les nanotubes de carbone (MWCNTs) a été également faite. L'étude

du comportement mécanique des composites stratifiés s'est poursuivie par la détermination des propriétés à l'impact basse vitesse, à l'expérimentale comme en simulation numérique, et ce sujet est traité dans le chapitre 4.

Au niveau du chapitre 4, l'étude des propriétés d'impact basse vitesse a concerné les composites stratifiés contenant les copolymères à blocs (les Nanostrength® M53) et les nanotubes de carbone (MWCNTs). Les essais mécaniques d'impact basse vitesse ont été conduites sous différentes énergies d'impact et ont permis la détermination des propriétés à l'impact, telles que la force maximale d'impact, l'énergie absorbée par le composite et le seuil de pénétration. Quant à la simulation numérique, elle a été effectuée sur des modèles macroscopiques au moyen du logiciel Abaqus/CAE. A cet effet, un programme utilisateur nommé VUMAT intégrée dans Abaqus/CAE [31] a été utilisé. Les propriétés expérimentales et numériques ont été comparées entre-elles et discutées.

La synthèse générale a été faite en fonction des objectifs spécifiques traités dans les différents chapitres. D'autres précisions ont ensuite été faites dans l'optique d'accroitre les propriétés multifonctionnelles des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique, notamment les propriétés thermiques.

Chapitre 1 : Propriétés mécaniques des matériaux composites à matrices polymères contenant des nanoparticules



Introduction

Ce chapitre traite de l'état de l'art des matériaux composites stratifiés à matrices polymères en général, et ceux contenant des nanoparticules en particulier. Les généralités sur les matériaux composites, l'architecture des composites stratifiés contenant des nanoparticules et les propriétés de certains constituants de composites sont d'abord présentées et analysées. Les différentes techniques utilisées pour l'intégration des nanoparticules aux composites stratifiés sont ensuite décrites. Certains avantages et inconvénients sont également précisés en fonction de la technique choisie. La dernière partie concerne la revue des propriétés mécaniques, thermiques, électriques et d'impact basse vitesse, etc. qui découlent de l'hybridation des composites stratifiés dépendamment du type de nanoparticule utilisé. Certaines méthodes d'homogénéisation analytiques et numériques des composites stratifiés y compris leurs limites sont présentées pour aider au choix de la ou des méthode(s) appropriée(s) pour la prédiction des propriétés mécaniques des matériaux composites de notre étude.

1. Généralités sur les matériaux composites à matrices polymères

Un matériau composite est généralement défini comme un matériau qui est constitué d'au moins deux phases. On en distingue une appelée matrice et les autres constituent les renforts. La matrice assure le lien avec les renforts et permet de garantir la cohésion du matériau composite tout en lui donnant la forme souhaitée. Elle permet aussi de transmettre les efforts mécaniques aux renforts et assure en même temps la protection de ces derniers contre des agressions extérieures (absorption, corrosion, etc.). Le renfort constitue quant à lui, l'ossature du composite qui doit résister aux contraintes mécaniques face aux sollicitations extérieures et de ce fait, il devrait garantir la rigidité du matériau composite. En d'autres termes, la matrice englobe les renforts de sorte à ce que le composite ait des propriétés mécaniques plus élevées que celles des deux matériaux de base pris séparément selon Berthelot J-M. [23]. Un exemple typique de matériau composite est le béton armé dont les constituants sont les granulats (sable, gravillons), le ciment, l'eau et les armatures d'acier. Les matériaux composites peuvent être regroupées de manière générale selon la forme des renforts et la nature de la matrice. Selon la forme des renforts, on distingue les composites à particules et les composites à fibres. Les deux types de renforts sont utilisés pour améliorer les propriétés du matériau composite dépendamment de leurs natures, leurs proportions et états de dispersion dans la matrice. On peut distinguer par exemple les particules métalliques (les cermets, etc.), minérales (les carbures, etc.) et organiques (les copolymères, etc.).

Les fibres peuvent être également de nature métallique (les fibres d'aluminium, de cuivre, etc.), minérale (fibres de verre, de carbone, etc.) et organique (fibres en polyamides, Kevlar, etc.). Les fibres possèdent cependant une dimension privilégiée par rapport aux particules. Cet avantage permet aux fibres de moduler les propriétés mécaniques du composite résultant en fonction de leurs orientations. Les particules et les fibres étant de différentes natures, leurs associations aux composites dépendent de la nature des matrices utilisées. Ainsi, on distingue les matrices métalliques (les alliages d'aluminium, de titane, etc.), minérales (les céramiques) et organiques (les résines, etc.), telles que reportées par Gornet L. [32]. Notre étude s'articule autour des composites à matrice organique, notamment ceux à matrices polymères renforcées de fibres et de nanoparticules. A cet effet, une classification de ces matériaux est faite dans la section suivante.

1.1 Classification des matériaux composites à matrices polymères et à renforts fibreux

Les matériaux composites à matrices polymères peuvent être classés selon la nature de la matrice et on distingue alors, les composites à matrices thermodurcissables et thermoplastiques (Figure 1-1). Les matrices thermodurcissables et thermoplastiques seront définis dans la suite de notre étude. La classification selon les renforts (fibres et nanoparticules) est détaillée dans les sections suivantes.

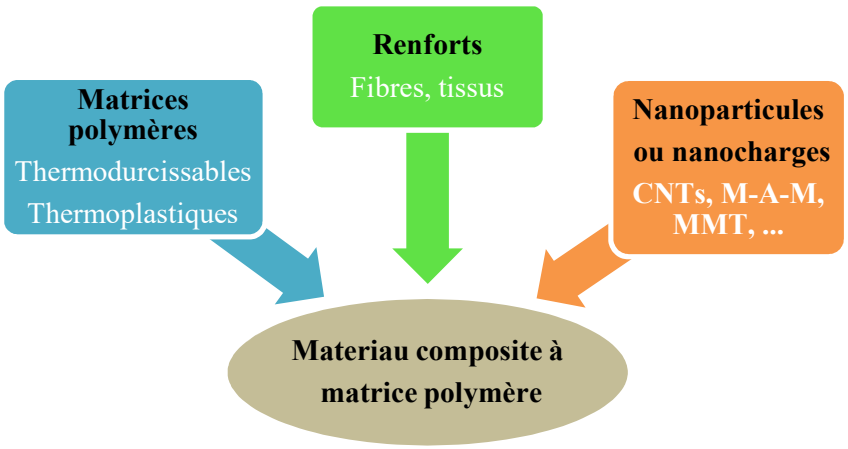


Figure 1-1: Composition d'un matériau composite à matrice polymère

1.1.1 Classification selon le type de renfort

Les renforts utilisés peuvent être des nanoparticules (nanocharges) ou des fibres, tels que présentés sur la Figure 1-2. Les fibres proviennent généralement de ressources minérales, organiques ou naturelles. En fonction de chaque source, on distingue différents types de fibres à

géométries variables. Les sélections en couleur illustrent les combinaisons de fibres et les géométries associées qui sont couramment utilisées. On distingue alors des fibres courtes ou longues unidirectionnelles (UD), des fibres longues tissées suivant différents motifs. Les nanocharges sont des nanoparticules (charges additives) utilisées pour améliorer les propriétés de la matrice polymère (thermodurcissable ou thermoplastique) qui a en général un comportement fragile [33]. Selon la forme des renforts, le matériau composite se présente sous différentes configurations et on parle alors d'architecture de matériau composite.

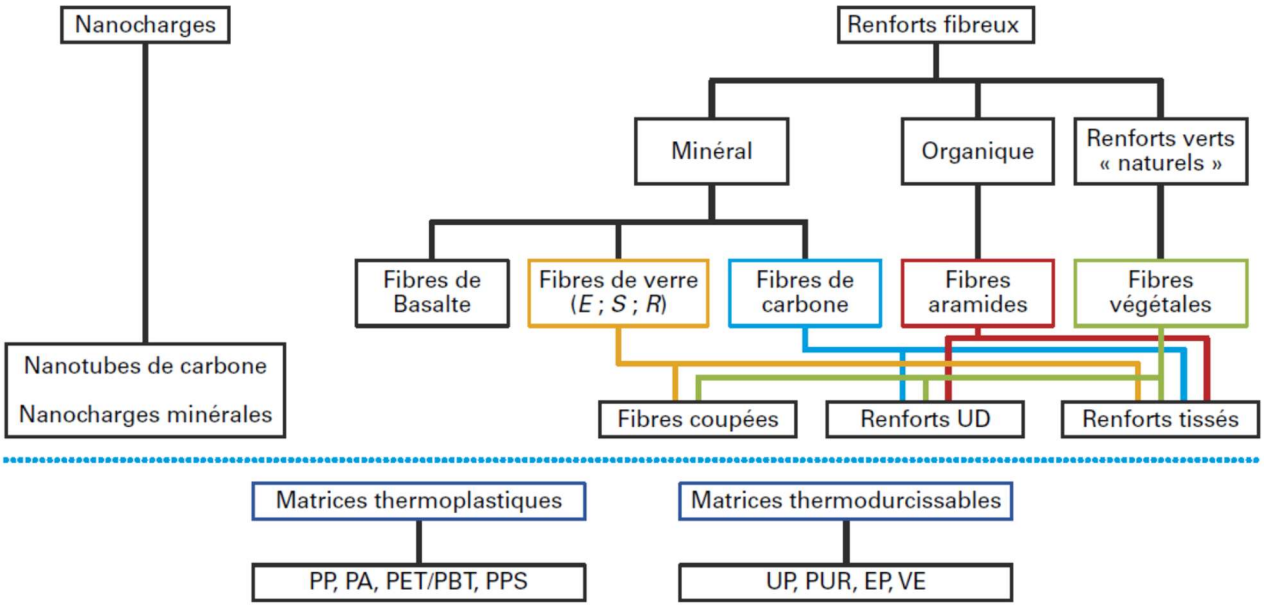


Figure 1-2: Cartographie des composites à matrices polymères [20]

1.1.2 Classification selon la forme des renforts

La Figure 1-3 présente l'architecture des matériaux composites telle que reportée dans les travaux de Monti [34]. Dans le cas (Figure 1-3a, b) où les renforts sont des particules ou des fibres courtes de tailles nanométriques (de 10 nm à 100 nm) [27, 33], le matériau composite est appelé nanocomposite [35]. En fonction du type de nanoparticule et des propriétés intrinsèques dont il dispose, le comportement mécanique du nanocomposite diffère [27] et certaines précisions seront apportées dans la section 1.3.3. Les composites présentés sur les Figure 1-3c, d sont des composites stratifiés parce qu'ils sont obtenus par juxtaposition de plusieurs plis successifs [34]. La Figure 1-3c présente l'architecture typique d'un composite stratifié [36, 37], tandis que la Figure 1-3d montre plutôt une structure sandwich, composée par une âme légère, comprise entre deux peaux minces en composite. Les sandwichs permettent non seulement d'augmenter la rigidité d'une structure mais également d'en diminuer le poids en fonction de la section droite et des propriétés

de l'âme. Le choix du matériau de l'âme peut permettre également aux structures sandwichs d'être de bons isolants thermiques, selon Ouadday [38].

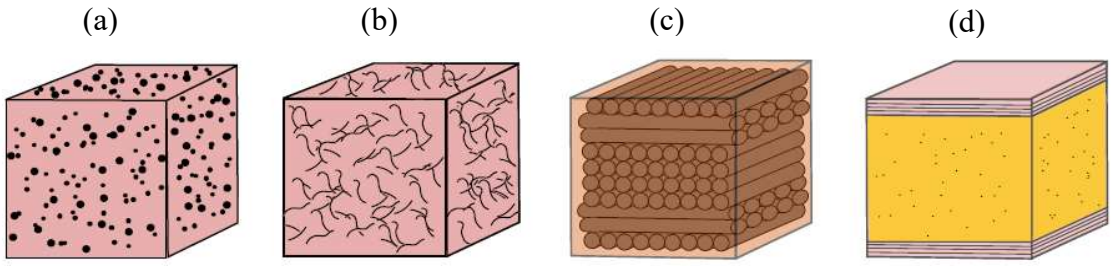


Figure 1-3 : Architecture des matériaux composites, (a) composite à particules, (b) composite à fibre courtes, (c) composite à fibres longues et (d) composite sandwichs [34]

Les structures sandwich sont des matériaux hybrides du fait qu'ils sont composés d'au moins deux types de renforts. On peut également produire un composite hybride par l'association de différents tissus dans une même matrice, tels que reportés par Meenakshi et Krishnamoorthy.[39] Ces auteurs ont associé la fibre de verre et la fibre de lin dans une matrice polyester pour en faire un composite stratifié hybride. Une autre manière de constituer un composite hybride consiste à associer des nanoparticules et des fibres dans une même matrice, comme l'ont fait Kanny et Mohan. [40] par l'utilisation des nano-feuillets d'argile et des fibres de verre dans une matrice époxy. Quelque que soit le type d'hybridation, l'objectif recherché est que le composite hybride résultant détienne des propriétés multiples et plus élevées qu'un composite avec un seul type de renfort. Si on considère l'exemple du composite stratifié (Figure 1-3c), les propriétés mécaniques sont les plus privilégiées et ne dépendent que de la nature et de l'orientation des fibres sur la base d'une parfaite adhésion fibres-matrice, comme l'a précisé Boufaida [26] et Obande et al. [41]. La matrice polymère et la fibre de verre étant des diélectriques [22, 42, 43], le composite stratifié constitué des deux matériaux de base ne détiendrait pas de bonnes propriétés électriques et thermiques. Ainsi, les études concernant les composites stratifiés classiques fibres de verre/matrices polymères sont souvent limitées aux comportements mécaniques [8, 19, 21, 44–46]. Certains exemples de la littérature montrent que l'ajout de nanocharges conductrices au sein des composites classiques permet d'améliorer leur conductivité électrique [22, 47] et thermique [14], en plus d'augmenter leurs propriétés mécaniques.

Considérant les différents types d'hybridation énumérés ci-dessus, le terme composite stratifié hybride dans notre thèse fait donc référence à l'ajout de nanoparticules à un composite stratifié classique à matrice polymère, comme présenté sur la Figure 1-4. Pour cet exemple, on voit

clairement les nanoparticules sous forme de plaquettes et les couches de fibres de verre tissées, l'ensemble étant enrobé par la matrice.

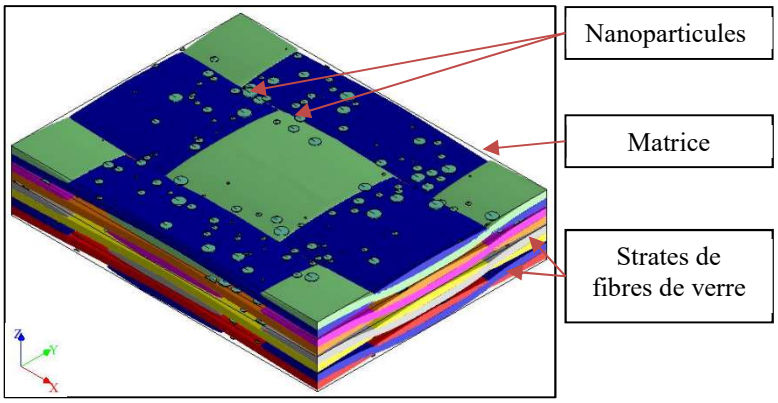


Figure 1-4: Matériau composite stratifié hybride fibre de verre/ matrice polymère contenant des nanoparticules

La classification des matériaux composites (Figure 1-2) et les différentes architectures (Figure 1-3 et Figure 1-4) donnent la possibilité d'étendre le champ d'étude des composites stratifiés hybrides par la combinaison de plusieurs matériaux de base. Toutefois, l'amélioration des propriétés des composites stratifiés hybrides résultant proviendrait à la base des propriétés de ses constituants ainsi que des différentes liaisons qui les lient [20, 37, 48]. La section suivante présente les propriétés de certains constituants de composites stratifiés notamment des renforts fibreux, des matrices polymères et des nanoparticules.

1.2 Propriétés des constituants des composites stratifiés hybrides

1.2.1 Renforts fibreux

Les fibres constituent le renfort principal des matériaux composites stratifiés et pour satisfaire pleinement ce rôle, elles doivent avoir des caractéristiques mécaniques élevées, une faible masse volumique et une bonne mouillabilité [26]. Dans un composite stratifié, la fraction volumique des fibres se situe entre 30 et 70 % [23]. Les fibres les plus utilisées (Figure 1-5) sont la fibre de verre, la fibre de carbone et la fibre d'aramide, telles que reportées par Senthamizh Selvan et al. [49]. Les caractéristiques mécaniques (Tableau 1-1) des fibres montrent que la fibre de carbone a de meilleures propriétés comparativement à la fibre d'aramide et la fibre de verre [48]. Cette observation peut se justifier par la différence de la nature chimique de chaque type de fibre. Cependant, la bonne adhésion de la fibre de verre aux matrices polymères [26, 34, 39] et le fait qu'elle soit relativement moins couteuse par rapport aux autres fibres lui donnent un léger

avantage, pour son utilisation dans la mise en œuvre des matériaux composites.

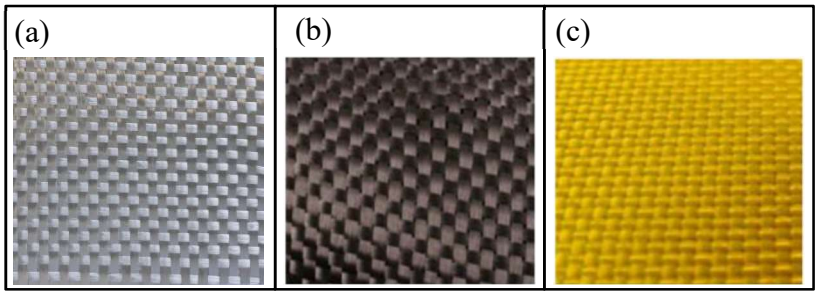


Figure 1-5: (a) fibres de verre, (b) fibres de carbone et (c) fibres d'aramide

Tableau 1-1: Caractéristiques mécaniques moyenne en traction des fibres de verre-E, de carbone et d'aramide [48]

Caractéristiques	Fibre de verre-E	Fibre de carbone	Fibre d'aramide
Résistance à la traction (GPa)	3,8	5,5	3,0
Module d'élasticité en traction (GPa)	72	294	112
Elongation à la rupture (%)	4,9	1,9	2,4

Les fibres se présentent sous différentes architectures (Figure 1-6) et on distingue en général les tissus linéiques, surfaciques et multidirectionnelles. Les tissus linéiques (Figure 1-6a) ne sont pas faciles à manipuler à cause du faible diamètre de fibre unitaire et une manière d'y remédier est de regrouper les fibres unitaires par des lots cousues ou non qui sont appelés torons. L'utilisation classique des fibres unidirectionnels courtes ou longues ne privilégie que les propriétés mécaniques dans la direction des fibres du composite résultant [50, 51], ce qui peut limiter leur usage dans certaines applications. Toutefois, le changement de direction des tissus linéiques (Figure 1-3c) pendant la mise en œuvre des composites peut conduire à l'obtention de matériaux quasi-isotropes $(0/90/\pm 45)$, de même que les tissus surfaciques [20]. Les tissus surfaciques sont constitués d'un ensemble de torons entrecroisés par tissage 2D dont les motifs standard sont le taffetas (Figure 1-6b), le satin (Figure 1-6c) et le sergé (Figure 1-6d). Chaque motif est caractérisé par sa période spatiale qui dépend de la répétition des torons (n) du sens chaîne (sens de la longueur des tissus), et des torons (m) du sens trame (sens de la largeur des tissus). Il existe également des tissus multidimensionnels dont les motifs sont obtenus par tissage 3D ou 4D et ils permettent de réaliser de structures tressées de forme complexes (conique et/ou cylindrique) [23]. Les tissus surfaciques 2D et les multidimensionnels 3D peuvent être manipulés plus aisément par rapport aux unidirectionnels et cette faculté en réduirait le risque d'usure, tels que reportés par Goidescu [52]. Les composites à renforts tissés 2D offrent la possibilité d'avoir de meilleures propriétés

mécaniques dans le plan, telles que mentionnées par Obande et al. [41]. Pour les propriétés hors plan, les multidirectionnels 3D sont les plus résistants devant les tissages 2D et les unidirectionnels.

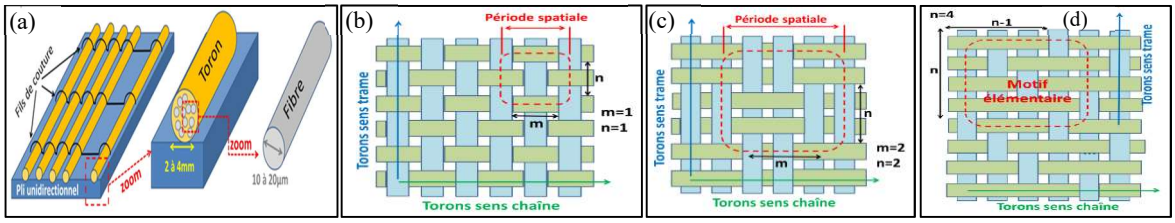


Figure 1-6: Architecture des fibres, (a) tissu unidirectionnel, (b) taffetas, (c) sergé et (d) satin [48]

Les fibres possèdent ainsi de nombreuses caractéristiques et il en est de même pour la matrice dont les propriétés dépendent du type de résine polymère.

1.2.2 Résines polymères

Les résines polymères font partie de la grande famille des polymères qui sont généralement des matériaux organiques. Un polymère est défini comme un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules qui elles-mêmes résultent de l'enchaînement covalent de monomères, le monomère étant la plus petite molécule du polymère. Différentes architectures (Figure 1-7a) sont connues pour les polymères dites classiques, mais lorsque les chaînes de polymères sont composées de séquences de différents types de monomère alors on parle de copolymère. Les copolymères se distinguent généralement des polymères par la composition des chaînes de polymère au niveau structurelle. En fonction de l'enchaînement de ces séquences de monomères, on distingue plusieurs types de copolymère (Figure 1-7b) [53].

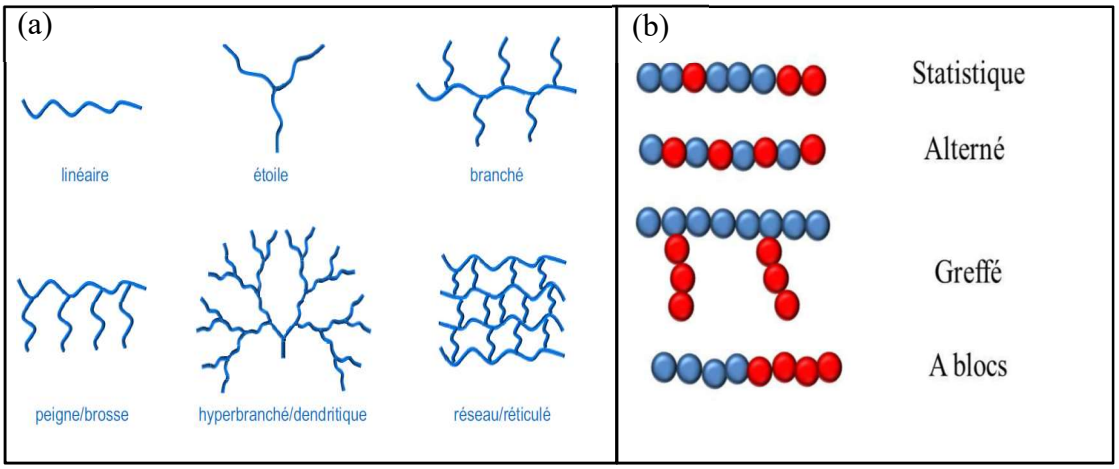


Figure 1-7: (a) Différentes architectures des polymères et (b) enchaînements typiques des copolymères

Les résines polymères sont classées en plusieurs sous-groupes en fonction de leur nature et on distingue ainsi les polymères thermodurcissables (TD), thermoplastiques (TP) et les élastomères [54].

1.2.2.1 Thermodurcissables (TD)

Ils présentent une structure moléculaire réticulée (Figure 1-7a) qui leur permet d'être rigide à toute température. Les liaisons covalentes des chaînes linéaires réticulées confèrent aux TD une structure moléculaire irréversible qui ne leur permet pas d'être dissous ni fondu [34]. Lorsqu'ils sont soumis à la chaleur, les TD se solidifient et ne peuvent donc pas épouser une quelconque empreinte à nouveau et ce comportement face à la chaleur limiterait leur aptitude à être recyclable. Les TD n'auraient donc pas de température de transition vitreuse (Tg) contrairement aux TP [55]. Ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques, une bonne tenue aux températures élevées et une bonne résistance à la corrosion [56], ce qui justifie leur utilisation dans divers domaines d'activités. Dans la mise en œuvre des matériaux composites, les résines polyesters insaturées, les résines de condensation (lorsque le durcissement se fait par polycondensation) et les résines époxydes sont les plus utilisées (Tableau 1-2) [23]. On voit bien que les résines époxydes détiennent des propriétés élevées en termes de module d'élasticité, de contrainte à la rupture et de résistance aux cisaillements. Ces performances en plus de la bonne tenue aux températures élevées pourraient justifier leurs fortes utilisations en comparaison aux résines thermoplastiques.

Tableau 1-2: Propriétés des thermodurcissables les plus utilisés dans la mise en œuvre des matériaux composites [23]

Propriétés	**Résines polyesters**	**Résines de condensation**	**Résines époxydes**
Masse volumique (kg/m^3)	1200	1200	1100 à 1500
Module d'élasticité en traction (GPa)	2,8 à 3,5	-	3 à 5
Module d'élasticité en flexion (GPa)	3 à 4,5	3	-
Contrainte à la rupture en traction (MPa)	50 à 80	40	60 à 80
Contrainte à la rupture en flexion (MPa)	90 à 130	90	100 à 150
Allongement à la rupture en traction (%)	2 à 5	2,5	2 à 5
Allongement à la rupture en flexion (%)	7 à 9	-	-
Résistance à la compression (MPa)	90 à 200	250	-
Résistance au cisaillement (MPa)	10 à 20	-	30 à 50
Température de fléchissement sous charges 1,8 MPa (°C)	60 à 100	120	290

1.2.2.2 Thermoplastiques (TP)

Les résines thermoplastiques présentent une structure moléculaire linéaire ou ramifiée (Figure 1-7a) et contrairement aux thermodurcissables, ils se ramollissent sous l'effet de la chaleur jusqu'à devenir liquide pour des températures élevées. En considérant les propriétés physiques et chimiques, le point de fusion des TP serait plus faible que celui des TD [57]. Les résines thermoplastiques sont élaborées sous forme liquide et dans ce processus, la température d'élaboration peut être soit plus élevée que celle de la transition vitreuse (Tg) pour les structures amorphes ou plus élevée que la température de fusion (T_f) pour les structures semi-cristallins [57]. A l'état de déformation plastique ou liquide, les TP sont modelables à volonté et ils redeviennent rigides tout en conservant leur forme au refroidissement. Les TP possèdent la propriété d'être recyclable [58–60] et de ce fait, ils seraient privilégiés dans la lutte contre la pollution environnementale face la prolifération des plastiques. Les TP peuvent être classés en trois groupes à savoir les polymères de grande diffusion (GD), d'utilisation technique et de hautes performances [48]. Les polymères GD présentent un volume de production élevé avec un faible coût et sont utilisés notamment pour la fabrication de tubes, jouets, bouteilles d'eau, emballages etc. Les polymères techniques disposent de propriétés plus élevées que les polymères GD. Ils peuvent être utilisés pour des applications plus exigeants en résistance mécanique telles que le vitrage de sécurité, les poulies et engrenages etc. Quant aux polymères hautes performances, ils permettent une tenue aux températures élevées, aux agressions chimiques et aux contraintes mécaniques comparativement aux deux précédents polymères. Tout comme les TD, les TP possèdent aussi de bonnes propriétés thermomécaniques (Tableau 1-3), mais leur inconvénient majeur demeure la faible tenue à la chaleur.

Tableau 1-3: Propriétés thermomécaniques de résines thermoplastiques [48]

Propriétés	**Polymère (GD)**	**Polymère Technique**			**Polymère Haute performance**		
	Polypropylène	**Polyamide**	**PMMA**	**Polycarbonate**	**PEEK**	**PPS**	**PEI**
Masse volumique (kg/m^3)	900	1100	1180	1200	1300	1300	1150
Module d'élasticité en traction (MPa)	1200	4000	3100	2430	4000	4000	3300
Contrainte à la rupture en traction (MPa)	30	65	65	63	90	65	105
Température de fléchissement sous charges (°C)	50-60	65-100	95	145	150 - 160	> 260	200

Les résines acryliques thermoplastiques telles que le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) ne libère pas de monomère pendant la phase de polymérisation et cette propriété les rend non toxique [61]. Parmi les résines acryliques thermoplastiques, on distingue la résine Elium acrylique.

1.2.2.3 Résine Elium acrylique

La résine Elium acrylique est développée par la société Arkema [18]. La formulation de la résine Elium acrylique est un mélange de polymère à base acrylique dilué dans un monomère réactif et d'additifs qui rendent l'Elium très fluide. Cette résine thermoplastique a la faculté de polymériser à température ambiante et détient de multiples performances à savoir de bonnes propriétés mécaniques et une bonne adhésion avec plusieurs types de fibres. Ces avantages qui suscitent un grand intérêt dans le domaine scientifique, font que la résine Elium acrylique est de plus en plus utilisée pour la mise en œuvre des matériaux composites, tels que reportés dans la littérature [20, 34, 48, 62]. Les propriétés mécaniques (Tableau 1-4) de la matrice Elium acrylique en traction, déterminées par Monti [34] et Chilali [63], sont proches de celles du PMMA (Tableau 1-3). Les propriétés de la résine Elium acrylique semblent moins élevées que celles des résines époxydes. Cependant, le fait que la résine Elium soit recyclable justifie tout de même son choix, surtout qu'elle répond aux enjeux environnementaux actuels qui privilégient l'utilisation des matériaux recyclables [58]. Les composites stratifiés à matrice Elium acrylique arborent de bonnes propriétés mécaniques en traction et en flexion [19, 64, 65] et une bonne tenue à l'impact basse vitesse [8, 21]. La matrice Elium acrylique tout comme les matrices polymères en général montrent souvent un caractère fragile [66] lorsqu'elles sont sollicitées. Ce comportement est bien perçu au travers de leurs faibles contraintes à la rupture et les déformations qui en découlent (Tableau 1-3 et Tableau 1-4).

Tableau 1-4: Propriétés mécaniques de la matrice Elium acrylique E150 à la traction [34]

Propriétés	**Masse volumique (kg/m^3)**	**Module d'Young (GPa)**	**Coefficient de Poisson (-)**	**Module de cisaillement (GPa)**	**Contrainte à la rupture (MPa)**	**Déformation à la rupture (%)**
Moyenne	1290	3,3	0,4	1,17	44	2,03
Ecart type	30	0,32	0,03	0,13	4	0,38

Pour améliorer la rigidité des matrices polymères et leur conférer de multiples propriétés, des additifs particulaires sont souvent ajoutés à la matrice pendant la phase de mise en œuvre [16, 67, 68]. Parmi ces additifs, on distingue notamment les nanocharges, qui peuvent être définis, comme étant des charges possédant au moins l'une de leurs dimensions de l'ordre du nanomètre.

Ajoutés à un composite, ces nanocharges peuvent non seulement conduire à l'amélioration d'autres propriétés physiques, telles que la conductivité électrique ou thermique, mais aussi à la tenue au feu [7].

1.2.3 Nanoparticules (nanocharges)

Le terme « nano » fait référence à des particules dont la taille est de l'ordre du nanomètre (unité légale à un milliardième de mètre et de symbole (nm)). La taille d'une nanoparticule se situerait donc entre 1 et 100 nm selon la norme ISO/TS 27687) [33]. Les nanocharges sont donc des nanoparticules dont l'insertion au sein d'une matrice donne un matériau composite appelé nanocomposite (Figure 1-3a, b). Certains additifs sont également ajoutés à la matrice, mais, une nuance existe tout de même entre les nanocharges et les additifs. Ces derniers ne sont utilisés que pour des traitements superficiels (lubrifiants et agent de démoulage, colorants, agents anti-retrait, etc.) [23]. L'objectif visé par l'ajout de nanocharges est de conférer de meilleures propriétés à la matrice et cela dépend du type de nanoparticules utilisées. Pour les matrices polymères, les nanocharges peuvent être assimilées aux charges renforçantes permettant d'améliorer les propriétés thermomécaniques, la conductivité électrique, la tenue au feu, la tenue à l'impact [5, 9, 69–71]. Cette amélioration est en partie due à la taille nanométrique des charges et aux bonnes propriétés d'interphase qui permettent une bonne adhésion nanoparticule-matrice [72–76]. L'amélioration des propriétés dépend également de la bonne dispersion ou distribution spatiale des nanoparticules, telle que reportée par Siot [27]. Ce qui implique une attention particulière pendant la mise en œuvre des nanocomposites [77–79]. Les nanocharges se présentent sous plusieurs formes (sphérique, feuillet, plaquette, tube, filament, etc.).

1.2.3.1 Nano-feuillets d'argile

L'argile naturelle peut être défini comme une terre molle composée de silicate d'alumine hydratée résultant surtout de la décomposition des feldspaths[2]. Il existe plusieurs types d'argile mais les plus répandues sont les phyllosilicates ou smectites (montmorillonite) qui possèdent une structure cristalline sous forme de feuillets ou plaquettes d'épaisseurs nanométriques [80]. Du point de vue chimique, les argiles sont constituées d'au plus quatre plans d'atomes d'oxygène entre lesquels se placent généralement des atomes plus petits de silicium et d'aluminium. Les nano-feuillets d'argile disposent d'un module d'Young élevé de l'ordre de 280 GPa [5] et selon l'échelle d'analyse (Figure 1-8), plusieurs formes peuvent se distinguer. Dans la littérature, les nano-

[2] Groupe de minéraux alumino-silicatés naturels contenant d'autres éléments chimiques : potassium, sodium, calcium, ...

feuillets d'argile sont beaucoup utilisés pour renforcer les matrices polymères pour l'obtention de meilleures propriétés mécaniques. Matadi et al. [5] ont pu améliorer le module d'Young d'une matrice PMMA à hauteur de 54,29 % par l'ajout de 5 % d'argile organophile de type cloisites 20A. En plus des propriétés mécaniques, l'utilisation des nano-feuillets d'argile permet d'améliorer les propriétés d'isolation thermique et d'assurer une bonne tenue au feu du composite [28, 70, 81, 82]. En effet, l'amélioration des propriétés proviendrait non seulement de la bonne dispersion des feuillets d'argile dans la matrice, mais aussi de leur facteur de forme élevé. Cette caractéristique permet aux feuillets d'argile d'avoir une grande surface spécifique et d'assurer un meilleur transfert de charges [69, 73, 83].

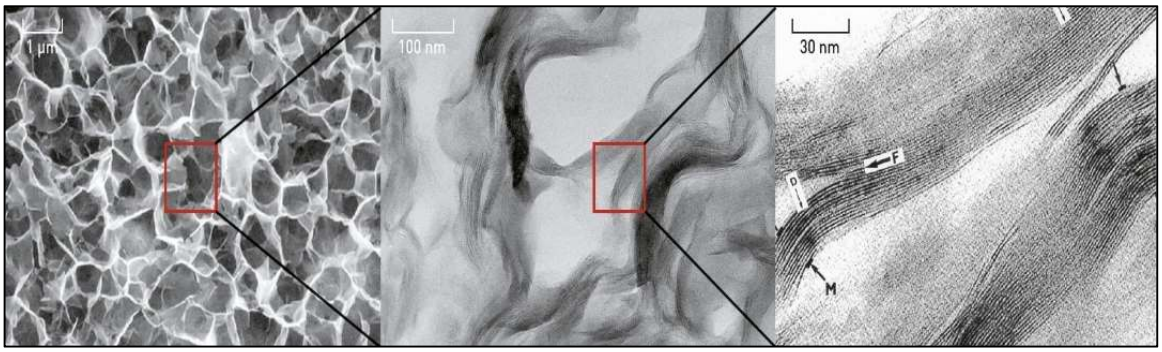


Figure 1-8: Structures de nano-feuillets d'argile,(a) microstructure en nid d'abeille et (b, c) longs feuillets courbés [80]

1.2.3.2 Copolymères à blocs

L'utilisation des copolymères (Figure 1-7b) est beaucoup plus orientée pour la prévention des phénomènes d'endommagement précoces du composite, tels que la fissuration matricielle, la décohésion fibres-matrice et le délaminage [8, 9, 84]. Grâce à l'enchaînement des chaînes polymères, les copolymères assurent une bonne solubilité dans les résines polymères [85] et interagissent avec les monomères des matrices polymères de sorte à créer une nano-structuration. Les copolymères à blocs sont les plus utilisés [6, 29, 85] et la Figure 1-9 montre quelques exemples de motifs des copolymères à blocs.

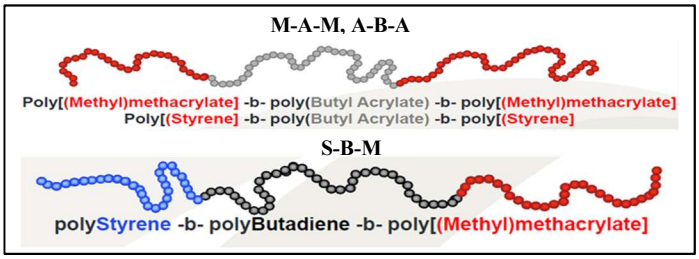


Figure 1-9: Copolymères à blocs M-A-M, A-B-A, et S-B-M

1.2.3.3 Nanotubes de carbone (CNTs)

Les formes synthétiques du carbone ont évolué au fil des années par les investigations des scientifiques, depuis la découverte des fullerènes par Kroto et al. [86] jusqu'à ce que les nanotubes de carbone (CNTs) voient le jour dans les années 1990 par Iijima [87] et Bethune et al. [88]. Les nanotubes de carbone proviennent des formes allotropiques du carbone [89] obtenues par des méthodes de synthèse du graphite ou du gaz (CO) dans des conditions particulières (température et pression très élevée en présence de gaz, tels que l'argon ou l'hélium). Les méthodes de synthèse souvent rencontrées sont : l'ablation laser, l'arc électrique, le four solaire et la décomposition chimique en phase vapeur (CDV) [90–92]. Les CNTs sont caractérisés par leur impressionnant facteur de forme visible sur la Figure 1-10 et le nombre de parois dont ils disposent. On distingue généralement deux formes de CNTs à savoir : les nanotubes de carbone multi-parois ou multi-feuillets nommés MWCNTs pour Multi-Walled Carbon Nanotubes, et les nanotubes de carbone mono-parois ou mono-feuillet nommés SWCNTs pour Single-Walled Carbon Nanotube. Au niveau dimensionnelle [93], la distance entre les parois des MWCNTs est de 0,34 nm, les diamètres de l'ordre de 2 à 25 nm et les longueurs variant de 1 à 10 000 µm. Dans le cas des SWCNTs [94], les diamètres et les longueurs varient respectivement de 0,4 à 3 nm et de 1 µm à plusieurs micromètres. Les dimensions des CNTs varient selon le type mais leurs facteurs de forme sont quasiment identiques et restent compris entre 100 et 1000 [68].

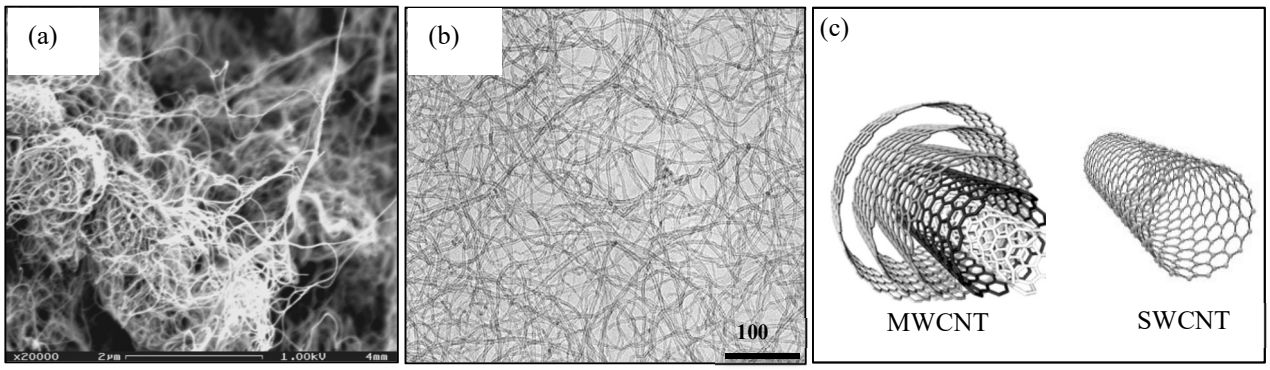


Figure 1-10: (a,b) Images MET des nanotubes de carbone (CNTs) [95] et (c) formes des MWCNTs et SWCNTs

Les CNTs présentent des propriétés mécaniques très élevées et sont de facto de bon conducteurs électriques et thermiques de par leur nature chimique et forme tubulaire. Ces propriétés proviennent des fortes liaisons C-C dans le graphite dont l'énergie nécessaire de rupture de ces liaisons est de l'ordre de 318 kJ/mol [96]. Certaines propriétés mécaniques et thermiques des CNTs reportées par Le [92] sont mentionnées dans le Tableau 1-5. En comparaison avec l'acier de module d'Young 210 GPa et de limite élastique 400 MPa, la résistance des CNTs peut être 100

à 200 fois plus élevée que celle de l'acier [94]. Les CNTs ont une grande capacité de déformation et de flexion grâce à leur structure en feuillet et leur nature chimique. Ces caractéristiques confèrent aux CNTs une ténacité exceptionnelle [97, 98] qui est estimée à environ 600 J/g [99]. Mélangés aux polymères, les CNTs permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et électriques pour de faibles fractions massiques, telles que reportées dans la littérature [67, 71, 90, 93, 100, 101].

Tableau 1-5: Propriétés mécaniques et thermiques des SWCNTs et MWCNTs [92]

Propriétés	**SWCNTs**	**MWCNTs**
Limite d'élasticité (MPa)	45000	150000
Module d'Young (GPa)	1000 - 1400	1400 - 1600
Module de cisaillement (GPa)	270	440 - 470
Module de flexion (GPa)	200 - 1200	3-30
Stabilité thermique (K)	< 2100	> 3200
Conductivité thermique (W/mK)	6000	< 2000

Les CNTs sont donc des nanocharges idéales pour le renforcement mécanique et l'absorption d'énergie, d'où leur utilisation dans plusieurs domaines (matériaux, automobile, médical,). Dans l'automobile, les MWCNTs sont utilisés comme des composants conducteurs électriques (tuyaux, filtres, pare-chocs, etc.) pour la dissipation de la charge électrostatique [102]. Dans le domaine de l'électronique, les SWCNTs sont utilisés comme films conducteurs pour le blindage électromagnétique [103–105]. Pour l'amélioration des propriétés thermiques, un autre type de forme allotropique du carbone, le graphène, est souvent préféré [106, 107]. Malgré leurs propriétés exceptionnelles, l'utilisation des CNTs s'avère dangereuse pour la santé de l'utilisateur en cas d'inhalation ou au contact de la peau [94] et par conséquent, certaines précautions doivent être prises avant toutes manipulations de CNTs.

1.3 Mise en œuvre des composites stratifiés hybrides à matrices polymères

La revue des propriétés de certains constituants des composites a permis de comprendre le rôle capital que jouent les fibres et les nanoparticules dans d'amélioration de multiples propriétés des composites à matrices polymères. L'amélioration des propriétés passe à priori par la phase de mise en œuvre et de ce fait, la section suivante traite des procédés de mise en œuvre des matériaux

composites stratifiés hybrides.

Il existe plusieurs types de procédés de mise en œuvre ou de moulage des composites [24]. Le choix du procédé peut être fait en fonction de plusieurs paramètres tels que la taille finale du composite, le type de matrices et de fibres utilisées, la température de cuisson et la cadence de production pour les milieux industriels. Malgré ces différents paramètres, les procédés se rejoignent sur un même objectif qui est d'assurer notamment une bonne continuité de la matrice (imprégnation totale des renforts), une bonne adhésion entre la matrice et les renforts et un démoulage facile. La mise en œuvre des composites stratifiés hybrides par l'intégration de nanoparticules au composite final s'appuie sur les procédés de mise en œuvre des composites stratifiés classiques.

1.3.1 Procédés d'élaboration des composites stratifiés classiques

Parmi les procédés les plus utilisés, on distingue le moulage au contact connu sous le nom anglais de « Hand layup » (Figure 1-11a) qui semble être le plus simple à utiliser [49]. Un film de démoulage est d'abord posé dans le moule et les plis sont ensuite posées successivement jusqu' à atteindre le nombre de plis souhaité. La résine est appliquée à l'aide de rouleau, de pinceau ou de spatule jusqu'à l'imprégnation totale des fibres. Ce procédé a l'avantage de façonner une diversité de formes et de tailles mais toutefois, la répartition homogène de la résine peut s'avérer difficile en fonction du moule. Une autre variante reportée dans la littérature [108] est donc d'imbiber au préalable les tissus par la résine et les empiler par la suite pour former le composite. Pour la fabrication de pièce en continue, la pultrusion (Figure 1-11b) est plus adaptée. La pultrusion qui est la forme contractée des expressions anglaises : « Pull et extrusion » est un procédé dans lequel les fibres sont poussées à travers une filière tout en transitant dans un bain de résine puis une phase de cuisson. Selon la section droite de la filière, plusieurs matériaux sont obtenus notamment des tubes pleins, des profilés, des plaques, etc. [109].

La mise en œuvre des composites stratifiés peut être faite par voie sèche (préformes pré-imprégnés) ou par voie humide (Liquid Composite Moulding (LCM)) [110]. La Figure 1-11c illustre une solution de moulage par voie sèche sous autoclave [110]. Les préformes ou nappes pré-imprégnées constituent l'ensemble des fibres maintenues dans une résine à l'état de gèle, la polymérisation dans ce cas est amorcée, mais n'est pas terminée. Les préformes sont superposées les unes sur les autres et un cycle de température est appliqué pour finaliser la polymérisation. Des tissus démoulants peuvent être positionnés en dessous et au-dessus des préformes pour faciliter le démoulage [111]. Dans le cas des procédés LCM, la résine liquide est introduite directement dans

les préformes sèches soit par injection (Figure 1-11d, e), soit par infusion sous vide (Figure 1-11f). La Figure 1-11d présente le procédé appelé Resin Transfert Moulding (RTM) dans lequel la résine est injectée dans le sens des préformes sèches. Une variante du procédé RTM est le C-RTM (Compression Resin Transfert Moulding) illustré sur la Figure 1-11e. Pour le C-RTM, la résine est injectée sur les préformes et le composite final est obtenu par une pression continue jusqu'à imprégnation totale des fibres. Dans le procédé RTM, la pression d'injection peut être contrôlée et l'utilisation de machines robotisées peut garantir certains avantages, tels qu' une cadence élevée, une bonne répétabilité, etc.)[112].

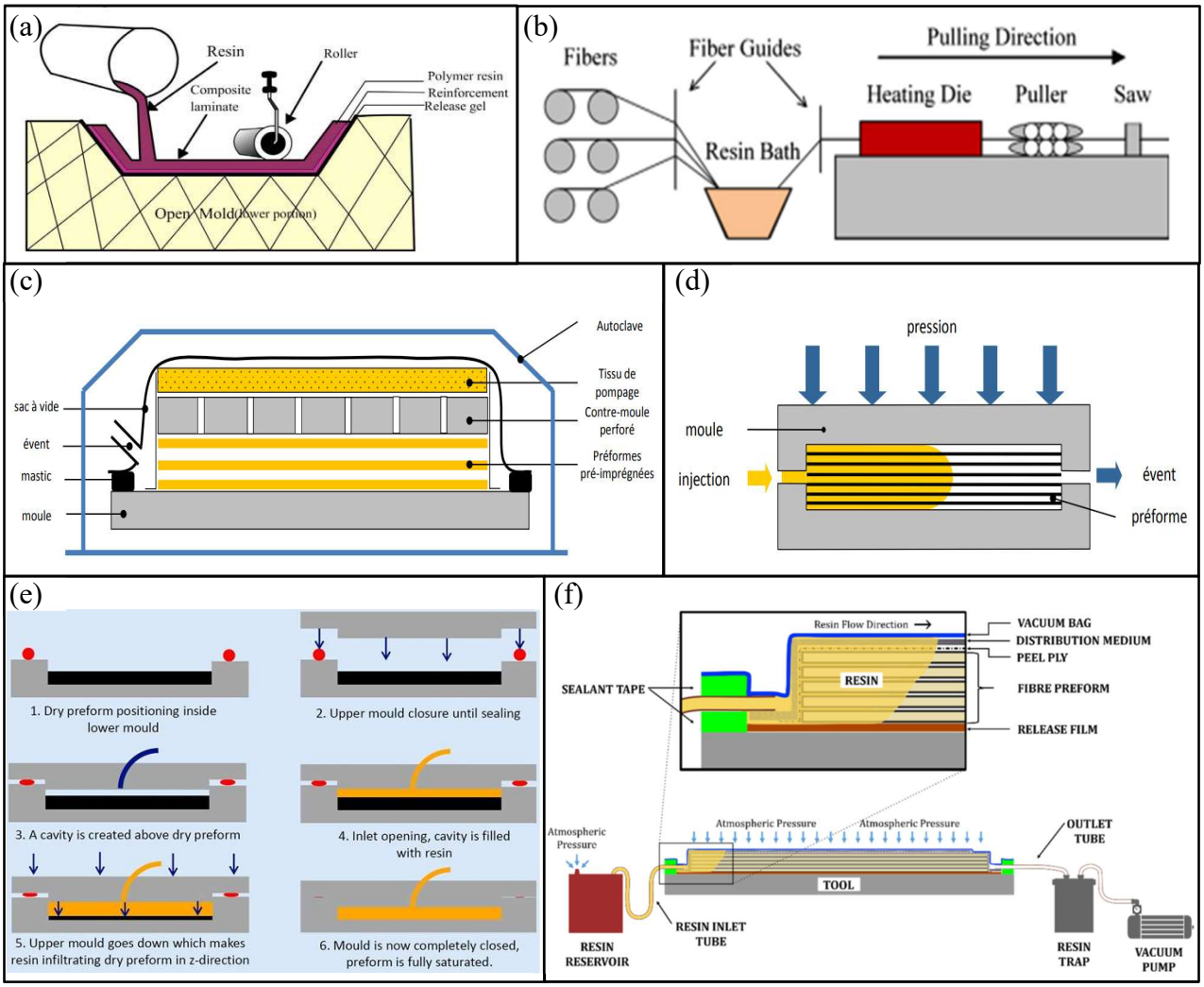


Figure 1-11: Procédés d'élaboration des composites stratifiés, (a) moulage au contact (Hand layup) [109], (b) pultrusion, (c) pré-imprégnés sous autoclave, (d) injection RTM, (e) injection C-RTM et (f) infusion de résine sous vide [41].

Pour le procédé d'infusion (Figure 1-11f) [41], les tissus de fibres sont disposés au préalable dans une bâche sous vide. La résine est ensuite infusée par dépression le long des tissus. Sous la pression de l'enceinte, les fibres opposent une certaine résistance à l'infusion et c'est ce qui explique la diffusion en pente de la résine. Le procédé d'infusion offre la possibilité d'infuser des composites de grandes dimensions avec de bonnes propriétés mécaniques notamment ceux avec l'Elium acrylique et les fibres de verre [19–21, 41]. L'infusion de résine est également connue sur certaines appellations [110] à savoir : Liquid Resin Infusion (LRI), Vacuum Infusion Molding Process (VIMP) et Vaccum Assisted Resin Infusion (VARI).
L'obtention des composites stratifiés hybrides est réalisée par l'utilisation de certaines techniques d'intégration de nanoparticules au composite final.

1.3.2 Techniques d'élaboration des composites stratifiés contenant des nanoparticules

Trois techniques (Figure 1-12) peuvent être utilisées pour l'intégration des nanoparticules au composite stratifié, telles que reportées par Mohcine Hassar [100]. La première technique (Figure 1-12a) consiste à disperser d'abord les nanocharges dans la résine puis à assembler la matrice chargée de nanoparticules et les fibres. Cette méthode permet non seulement de s'assurer de la fraction volumique mesurée des nanocharges, mais elle offre également la possibilité de contrôler leur état de dispersion en vue d'obtenir un mélange homogène. Parmi les méthodes de dispersion existantes, on distingue aussi la dispersion dans un solvant, la dispersion par agitation mécanique, la polymérisation in-situ et la sonification.

Dans le processus de dispersion dans un solvant [113], les forces intermoléculaires entre les molécules des nanocharges sont d'abord rompues (étape de dissociation) et de nouvelles interactions entre les molécules de nanocharges et celles du solvant sont créées (étape de solvatation). La dispersion des nanocharges a lieu sous l'effet d'une agitation mécanique puis la solution obtenue est ajoutée à la matrice polymère. Le solvant s'évapore pendant la phase de polymérisation. La condition sine qua non à l'utilisation de cette méthode est que le solvant doit être choisi en fonction de sa compatibilité avec la matrice polymère.

La dispersion par agitation mécanique est obtenue par l'utilisation de forces de cisaillement d'un agitateur au cours du mélange. Cette opération demeure complexe à maîtriser car dépendant de plusieurs facteurs, tels que les interactions nanocharges-matrice, la taille des nanocharges, la température, etc. La sélection de l'agitateur adéquat et le choix rigoureux de son équipement (turbine, hélice ou ancre) sont essentiels pour la réalisation des opérations de dispersion.

Au niveau de la polymérisation in-situ, les nanoparticules sont ajoutées à un monomère compatible à la matrice de base et la solution obtenue est mélangée sous agitation mécanique. La polymérisation est initiée par l'introduction d'un catalyseur et/ou avec l'élévation de la température [114]. Cette méthode convient à la dispersion des feuillets d'argile (montmorillonite), telle que reportée par Fatima Assassi [115]. Lors de la phase de polymérisation, une diminution de la polarité des molécules intercalées des nano-feuillets d'argile est créée. Pour assurer l'équilibre thermodynamique, les molécules du monomère (plus polaires) sont disposées entre les feuillets d'argile par attraction. Cette nouvelle disposition entraine une dispersion plus homogène des nano-feuillets d'argile dans la matrice, d'où l'exfoliation de la microstructure [100].

La sonification est une technique qui consiste à utiliser des ondes acoustiques sous une fréquence (Hz) pour disperser des nanocharges. Ce processus s'opère par un transfert d'énergie et les vibrations engendrées entrainent un phénomène de cavitation dans le mélange qui assure la dispersion des nanocharges. La sonification se déroule sans élévation de la température, mais la nanocharge doit être conductrice. Cette technique est donc beaucoup plus utilisée pour les nanocharges de carbone, notamment les nanotubes de carbone [16, 67, 116, 117].

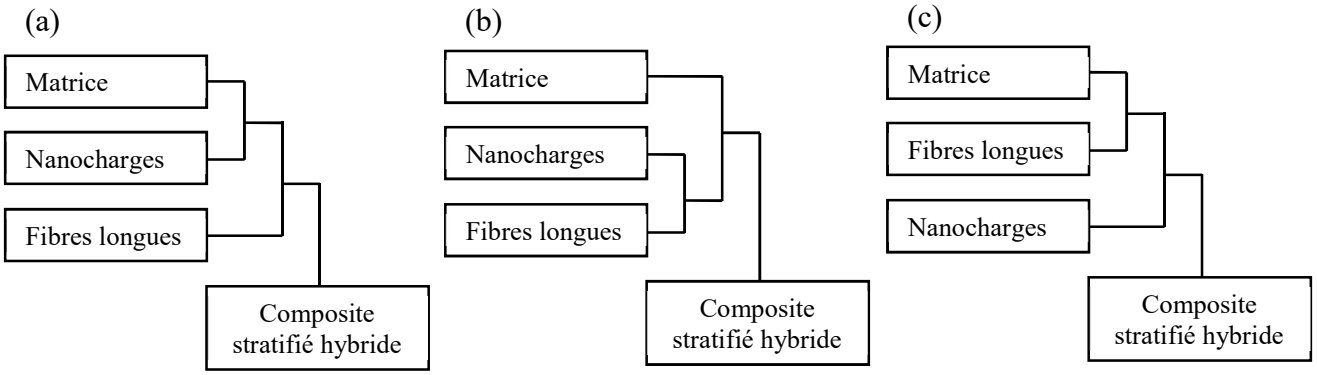


Figure 1-12: Techniques de mise en œuvre des composites stratifiés hybrides [100]

Dans la première technique (Figure 1-12a), la mise en œuvre du composite final peut être aisée du fait que les nanocharges soient déjà dispersées dans la résine. Cette technique offre la possibilité d'utilisation des méthodes classiques (Figure 1-11), telles que le Hand layup, LCM, RTM, LRI etc. Cependant, l'augmentation de la viscosité du mélange par la présence des nanoparticules peut constituer un frein quant à la diffusion du mélange dans les fibres [118]. En effet, Mohcine Hassar [100] a rencontré des difficultés à obtenir un stratifié multifonctionnel à base de résine thermodurcissable (le vinylester de type POLYLITE PD-6184 chargée de noir de carbone de diamètre 45 nm). Pour les 5 concentrations étudiées (de 5 à 25 %), la viscosité du mélange s'est accrue à partir de 15 % et les images MEB à 25 % ont montré des fissures dans la

matrice. Les deux méthodes utilisées (infusion et RTM-Eco) n'ont permis la diffusion du mélange dans les tissus de verre (UD, taffetas) que sur de faibles distances à cause du phénomène d'essorage. Kinvi-Dossou [20] a également fait un constat similaire lors de l'élaboration d'un composite stratifié fibres de verre/Elium acrylique renforcée par trois concentrations massiques (5, 10 et 15 %) de Nanostrength® M53. Selon Kinvi-Dossou, la diffusion de la résine Elium acrylique a été difficile à partir de 10 % en Nanostrength® M53 et le composite chargé à 15 % n'a pas pu être totalement infusé. Les mêmes difficultés liées à l'infusion de la résine ont été aussi observées par Kanny et Mohan [40]. Une manière plus simple d'éviter la rétention des nanoparticules dans le tissu de drainage, est d'utiliser le moulage au contact (Hand layup) qui est d'ailleurs la solution la plus utilisée pour l'hybridation des stratifiés contenant des nanoparticules dans la littérature [12, 39, 119–121]. Par l'utilisation de cette solution, le mélange obtenu est reparti sur les faces des plis un à un et les plis sont ensuite empilés selon la séquence souhaitée avant la phase de cuisson.

Dans la deuxième technique (Figure 1-12b), les nanocharges sont d'abord greffées aux fibres et ensuite imbibées par la matrice. Les nanocharges peuvent être par exemple dispersées dans un solvant et le mélange obtenu peut être appliqué sur les fibres puisque le solvant s'évapore. Le procédé Hand layup peut être utilisé tout comme l'infusion de résine. Les contraintes de cette technique sont telles que les nanoparticules doivent à la fois se fixer sur les fibres et être dispersées de manière homogène dans la résine pour garantir de meilleures propriétés. Une répartition non homogène conduit le plus souvent à une faible adhésion fibres-matrice et donc une diminution des propriétés mécaniques, telles que mentionnées par Ismail et al. [113].

Au niveau de la troisième technique (Figure 1-12c), les fibres sont d'abord associées à la matrice et ensuite les nanocharges sont imprégnées sur l'assemblage obtenu. Cette technique a été utilisé par Garcia et al.[122] pour la mise en œuvre d'un composite fibres de carbone contenant des nanotubes alignés. Cependant, cette technique reste tout de même délicate car nécessitant des équipements spécifiques pour l'intégration des particules dans les préformes et de ce fait, elle n'est pas beaucoup utilisée contrairement aux deux précédentes techniques [100] (Figure 1-12a, b).

Les trois techniques (Figure 1-12) peuvent effectivement être utilisées pour l'élaboration des composites hybrides à matrices polymères. Cependant, un accent particulier doit être mis sur la dispersion des nanocharges pour garantir de bonnes propriétés mécaniques, en évitant les endommagements précoces (initiation et fissuration matricielle, délaminage etc.) du composite sous des sollicitations [123]. Les composites stratifiés en général et hybrides en particulier peuvent présenter des défauts (tortuosités des fibres, porosités et vides, etc.) [124]. Toutefois, l'obtention

de bonnes propriétés d'un composite stratifié hybride passe avant tout par la bonne adhésion des constituants et donc de la qualité des liaisons crées aux interfaces.

1.3.3 Liaisons d'interfaces entre les constituants des composites

Les liaisons d'interfaces s'établissent dans une zone intermédiaire connue sous le nom d'interphase [27, 28, 125, 126] qui peut contenir des liaisons de type moléculaire, chimique et mécanique [34]. Les liaisons moléculaires résultent de l'inter-diffusion entre les atomes ou les molécules. Ce type de liaison peut être favorable pour l'assemblage de polymères et de copolymères à blocs, en considérant leurs architectures (Figure 1-7b et Figure 1-9) qui permettraient une forte possibilité d'enchevêtrement des chaînes polymères à l'interphase [85]. Les liaisons chimiques sont créées par la diminution de l'énergie entre les atomes qui interagissent par attraction réciproque. La liaison chimique est donc une forme d'énergie qui maintient les atomes pour former les molécules. Les liaisons sont de type électrostatique (liaison ionique, liaison hydrogène) ou quantique (liaison covalente, liaison métallique, liaison de type Van der Waals/London) [127]. Certaines solutions chimiques peuvent être utilisées comme traitement oxydant de surface dans le but de faciliter l'adhésion fibres- matrice [128]. Par exemple, les silanols (SiH_4O) sont utilisés pour revêtir les fibres (carbone, verre), mais, ils peuvent être aussi mélangés à la matrice polymère pour améliorer les liaisons chimiques dans la zone d'interphase [34, 128, 129]. Ce procédé de revêtement de surface de fibres est connu sous le nom d'ensimage. Pour la fibre de verre, plusieurs produits sont utilisés, dont l'agent de couplage de silane qui est le plus important [48]. Les liaisons mécaniques ou emboîtements mécaniques sont privilégiés pour des matériaux présentant des aspérités à leurs interfaces. La résistance de la liaison viendrait donc de la taille des saillies des aspérités et de la faculté des deux surfaces en prise à adhérer. Cette rugosité de surface proviendrait des propriétés structurales propres des matériaux qui peuvent être mises en évidence par la diffusion ou la diffraction de rayons X [130].

Les liaisons d'interfaces assurent en effet la cohésion des constituants du composite final et confèreraient donc à ce dernier d'être plus résistant faces aux sollicitations. Dans ce sens, la compatibilité d'un constituant à s'assembler à d'autres devrait être vérifiée avant de procéder à la mise en œuvre du composite stratifié hybride. Après l'étape d'élaboration, la caractérisation mécanique des matériaux composites stratifiés est faite suivant différents niveaux d'échelle qui sont présentés dans la section suivante.

1.4 Echelles d'analyse du comportement mécanique des composites stratifiés

La Figure 1-13 présente les niveaux et techniques d'investigation ainsi que la hiérarchie structurale correspondante qui sont utilisées pour la caractérisation du comportement mécanique des composites stratifiés 2D [20, 26]. Il apparait nettement deux approches de caractérisation notamment une approche expérimentale et l'autre numérique. L'approche expérimentale concerne les analyses microstructurales de l'échelle nanoscopique à l'échelle microscopique qui peuvent servir à interpréter les résultats des essais mécaniques. Au niveau numérique, le composite peut être modélisé de l'échelle mésoscopique à l'échelle macroscopique au moyen de logiciels pour la prédiction du comportement mécanique.

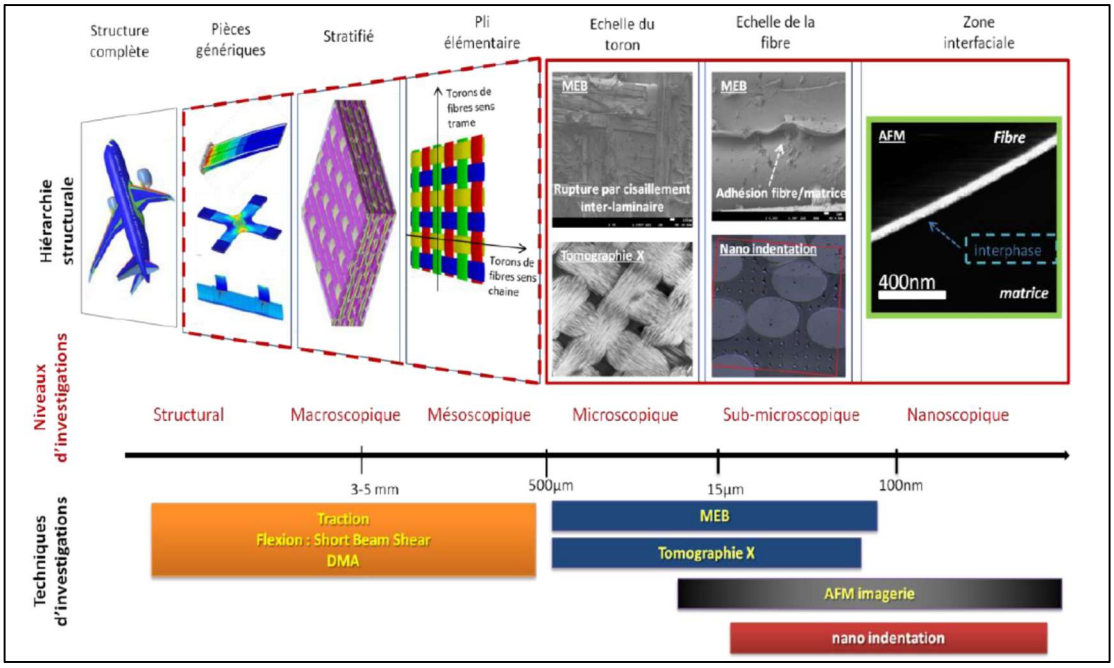


Figure 1-13: Echelles de description des matériaux composites stratifiés 2D

Sur la base des échelles de description ci-dessus, l'analyse du comportement mécanique des composites stratifiés hybrides peut être faite par des approches expérimentale et numérique.

2. Comportement mécanique des matériaux composites stratifiés fibres de verre /matrice polymère contenant des nanoparticules : approche expérimentale

Dans la littérature [49], le comportement mécanique des composites stratifiés fibres de verre/matrice polymère renforcés de nanoparticules dépend du type de nanoparticule utilisée. Dans les sections suivantes, l'analyse du comportement mécanique sera donc faite en fonction de chaque type de nanoparticule (les nano-feuillets d'argile, les nanotubes de carbone (MWCNTs), le

graphène et les Nanostrength® M53).

2.1 Propriétés mécaniques des stratifiés contenant des nano-feuillets d'argile

La section 1.2.3.1 a déjà mentionné certaines caractéristiques des nano-feuillets d'argile notamment leur module élevé et leur faculté à adhérer aux résines polymères. Ces nanoparticules offrent aussi une bonne adhésion à l'association fibres-matrice.

Prabhu et al. [131] ont testé en traction, cinq composites hybrides fibres de verre tissé 2D/résine polyester renforcée de 1 à 5 % de montmorillonite modifiée (sodium-dodécylamine) (MMT). Les composites ont été obtenus par infusion de résine. Une augmentation de la résistance à la traction a été observée jusqu'atteindre une valeur maximale de 294 MPa pour 3 % en MMT, avec environ 55 % d'augmentation du module d'Young en comparaison au composite sans MMT. Cette augmentation a été attribuée à la morphologie exfoliée et intercalée de la montmorillonite qui empêche la mobilité des chaînes polymères et augmente ainsi la rigidité du matériau. Ces mêmes auteurs ont observé une chute de la résistance à la traction au-delà de 3 % en MMT. Cette chute est due à la présence de tactoïdes d'argile qui ont causé une faible adhésion interfaciale fibre-matrice. Verma et al. [119] ont également fait les mêmes observations sur les composites hybrides fibres de verre /époxy renforcé de cloisite 30B qu'ils ont élaboré par le procédé de moulage au contact. Les améliorations de la résistance à la traction et en flexion ont été respectivement de 27 % et 37 % pour 3 % en cloisites 30B mais au-delà, les mêmes propriétés ont chuté. En ce qui concerne la mesure des duretés Vickers (Hv), les auteurs ont reporté une amélioration maximale d'environ 43 % pour 2 % de fraction massique de cloisite 30B.

Le procédé de moulage au contact a été utilisé par Kusmono et Ishak. [132] pour l'élaboration de composites fibres de verre/polyester insaturé contenant des nano-feuillets d'argile. Une augmentation de la contrainte en flexion de 21 % a été obtenue pour une fraction massique de 2 % d'argile pour laquelle les nano-feuillets d'argile étaient plus exfoliés, contrairement à la concentration de 6 % où une microstructure plus intercalée a été observée. Toutefois, les composites renforcés de 4 % d'argile ont montré une bonne ténue à l'impact. Ces résultats rejoignent ceux de Senthil Kumar et al. [133] qui ont obtenu, pour les composites fibres de verre/époxy contenant 2 % de cloisite 25 A, une amélioration de 33,39 % et 15,88 % respectivement de la résistance et du module d'Young en traction.

L'amélioration des propriétés des composites stratifiés par l'ajout de nano-feuillets d'argile est obtenue en statique tout comme en dynamique, telle que reportée par Kanny et Mohan. [40].

Ces auteurs ont utilisé le procédé d'infusion de résine pour la mise en œuvre de composites fibres de verre/ époxy contenant 1 à 5 % d'argile. Ces mêmes auteurs ont montré également dans leur étude [134] que l'usure des stratifiés hybrides fibres de verre à matrice époxy chargés de nano-feuillets d'argile dépendait de la fraction volumique des fibres dans le composite. Les auteurs ont précisé qu'une diminution de la fraction volumique des fibres conduit à une réduction du taux d'usure. Ainsi, pour une fraction volumique de fibres d'environ 50 %, la fraction de la matrice époxy était assez suffisante pour favoriser l'adhésion fibres-matrice.

L'amélioration des propriétés mécaniques en dynamique des composites stratifiés hybrides fibres/époxy semble également dépendre de l'architecture et de la fraction volumique des tissus de verre utilisés, en plus de l'influence de la concentration en nano-feuillets d'argile comme reporté par T.P. et Kanny. [135]. Par exemple, pour le composite tissé sans nanocharges, le module de conservation maximal a été obtenu pour une fraction volumique de 50 % de fibres de verre. Les auteurs ont également enregistré une baisse du module de conservation pour une fraction volumique de fibres de verre de 25 %. Cette baisse est consécutive à l'augmentation de la fraction volumique de la matrice, qui occasionne une diminution de la résistance du matériau composite. Pour une fraction volumique de 75 % de fibres de verre, une diminution du module de conservation a aussi été observée par ces auteurs, qui l'attribuent à une faible adhésion interfaciale fibres-matrice qui découlerait d'une imprégnation insuffisante des fibres. Selon T.P. et Kanny. [135], l'ajout de 5 % en nano-feuillets d'argile a fait augmenter le module de conservation d'environ 89 % pour le composite à fibre UD de fraction volumique de 50 % en comparaison au composite sans charge pour le même taux de fibres. Il a été observé aussi que la température de transition vitreuse (Tg) a baissé en présence des nano-feuillets d'argile et cela pourrait être attribué à l'effet de durcissement catalytique des ions alkyl ammonium présents à la surface des feuillets d'argiles [136, 137].

L'utilisation de nanoparticules d'argile permet aussi d'améliorer la dureté et la résistance à l'impact du composite hybride résultant. En effet, Devi et al. [120] ont étudié la dureté et la résistance à l'impact de composites hybrides fibres de verre/époxy contenant trois concentrations (1,5 %, 3,5 % et 5,50 %) en nano-feuillets d'argile. Les propriétés obtenues (Figure 1-14), pour les trois géométries de tissus de fibres de verre, montrent une amélioration à la fois de la dureté de 12,5 % (Figure 1-14a) et de la résistance à l'impact de 24 % (Figure 1-14b), pour une fraction massique de 3,50 % en argile organophyle. Au-delà de cette concentration, les auteurs ont observé une baisse des propriétés. Les auteurs attribuent cette amélioration des propriétés à l'effet couplé d'une bonne dispersion des nano-feuillets d'argile et la présence d'une morphologie exfoliée pour une fraction massique de 3,50 %. L'orientation des fibres dans le composite contribue aussi à

l'amélioration des propriétés en plus de l'apport offert par les nano-feuillets d'argile.

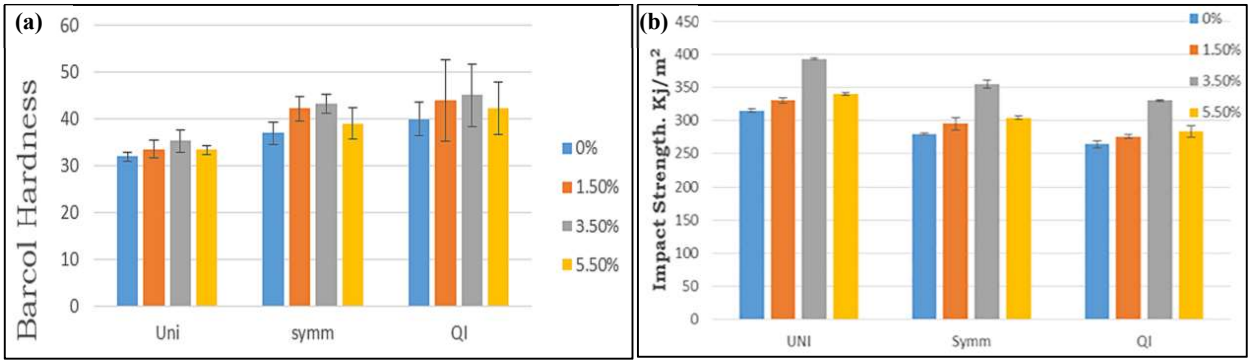


Figure 1-14: Propriétés des composites hybrides fibres de verre/matrice époxy contenant des nano-feuillets d'argile en fonction de l'orientation des fibres, (a) dureté et (b) résistance à l'impact [120]

Les observations faites ci-dessus montrent effectivement un effet positif de l'ajout des nano-feuillets d'argile sur les propriétés mécaniques des composites stratifiés. Toutefois, la fraction massique des feuillets d'argile doit être modérée puisqu'au-delà de 2 à 3 %, les propriétés baissent. Cette baisse de propriétés résulterait de la présence de microstructures agrégées qui occasionnent une faible adhésion entre les nano-feuillets d'argile et la matrice époxy. L'effet des nanotubes de carbone sur les propriétés des composites stratifiés hybrides fait l'objet de la section suivante.

2.2 Propriétés mécaniques des stratifiés contenant des nanotubes de carbone ou du graphène

Les nanotubes de carbone ont l'avantage d'être conducteur en plus de posséder une rigidité exceptionnelle, ce double avantage suscite un grand intérêt dans le domaine des matériaux composites. Les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) procurent plus de liaisons dans la matrice polymère du fait de leurs multiples parois en comparaison avec les nanotubes de carbone mono-parois selon Fulmali et al. [138]. Les groupements fonctionnels dont disposent les MWCNTs à leurs surfaces contribuent à créer de solides liaisons chimiques et favorisent ainsi l'adhésion interfaciale au moyen des interactions de type Van Der Waals [139].

Pour les composites fibres de verre/matrice polymère contenant des nanotubes de carbone, le comportement mécanique peut dépendre de la fraction volumique de fibres et de la température des essais comme reporté par Md Nadeem et al. [12]. En effet, les travaux de ces auteurs sur les composites fibres de verre courtes/époxy contenant des MWCNTs ont permis d'observer une augmentation de la résistance ultime à la traction dont une valeur maximale de 51,98 MPa a été

obtenue pour 1,5 % en MWCNTs, à 25°C, et pour une fraction volumique de fibres de 8,5 %. Cette augmentation représente une amélioration d'environ 20,7 % de plus que le composite contenant une fraction volumique de fibres de 9,3 % et une teneur de 0,7 % en MWCNTs. Cette observation montre la grande capacité des MWCNTs à améliorer les propriétés mécaniques pour de faibles fractions volumiques de fibres et il en a été de même pour la résistance à l'impact et la dureté des composites étudiés. Cependant, pour les essais de traction réalisés à une température de 180°C, une baisse de 79,68 % de la résistance ultime à la traction pour 1,5 % en MWCNTs a été observée et cela proviendrait de la décohésion fibres matrice engendrée par l'élévation de la température.

L'amélioration des propriétés par l'ajout de nanotubes de carbone est encore meilleure dans le cas des composites stratifiés à fibres longues et les travaux de Dheepthi et al. [140] en constituent un exemple. Par l'ajout d'une fraction massique de 1% en MWCNTs au composite stratifié fibres de verre /époxy, des augmentations moyennes de 34,51 % et 44,15% ont été respectivement obtenues pour la résistance à la traction et le module d'Young, en comparaison au composite sans MWCNTs. Cette amélioration s'est étendue à d'autres propriétés, telles que la résistance à la compression, à la flexion et au cisaillement interfaciale. D'après les auteurs, l'amélioration significative des propriétés mécaniques serait due à l'imprégnation des tissus de verre par les MWCNTs qui a favorisé une bonne adhésion entre la fibre de verre, les nanotubes de carbone et la matrice. Dalina et al. [124] ont montré que l'ajout de 2,8 % en MWCNTs au composite fibres de verre/époxy a permis d'augmenter la résistance et le module à la flexion respectivement de 50 % et 13 % en comparaison aux composites sans MWCNTs. Cette amélioration a été attribué à la bonne adhésion fibres-MWCNTs. Cependant, les composites hybrides étudiés contenaient des porosités et ont donc présenté de faibles densités en comparaison aux composites sans MWCNT. La présence de porosités peut donner l'avantage au composite si un léger poids est nécessité. Toutefois, les porosités constituent des zones défavorables qui réduisent les liaisons fibres-matrice, d'où la perte de la rigidité et de la résistance du matériau [141]. Yoganandam et al. [142] ont observé une augmentation croissante de la résistance en traction et en flexion des composites fibres de verre/époxy dont la teneur en MWCNTs variait entre 0,5 et 2 %. Ces augmentations ont été respectivement de 35 % et 23 % pour 2% en MWCNTs en comparaison au composite sans MWCNTs. Pour cette même fraction massique en MWCNTs, l'augmentation de la résistance inter laminaire a été estimée à 205 %. Les auteurs ont attribué ces améliorations à la bonne adhésion interfaciale fibres-matrices procurée par la présence des MWCNTs.

Pour la plupart des composites hybrides, l'amélioration des propriétés semble provenir de la grande capacité d'adhésion des MWCNTs aux fibres et à la matrice. En effet, selon Gaurav et Singh. [143] et Domun et al. [144], l'adhésion des MWCNTs aux fibres augmenterait la surface

de sollicitation des fibres du fait du facteur de forme élevé des MWCNTs et cela permettrait donc un meilleur transfert de contraintes vers les fibres. De par la grande tortuosité des MWCNTs dans le composite, la microstructure constitue une sorte de chicanes qui rendrait difficile le chemin du délaminage interfacial. Ainsi, cette adhésion constituerait donc un frein à l'endommagement du composite (initiation et propagation des fissures de la matrice, délaminage et rupture de fibres). A cela, s'ajoute le fait que les nanotubes absorbent l'énergie de déformation sous la charge de sollicitation [145, 146].

Selon le type de sollicitation, les séquences d'empilements des plis peuvent impacter les propriétés globales des composites hybrides contenant des nanotubes de carbone et l'étude de Radhakrishnan et Ramajeyathilagam. [147] portant sur des composites fibres de verre (± 45°) /matrice époxy contenant des MWCNTs en est un exemple. Ces études ont révélé que la contrainte à la traction et le module d'Young (Figure 1-15a) ont respectivement augmenté de 23,30 % et 18,75 % pour 1 % en MWCNTs en comparaison au composite sans nanotubes de carbone. Par contre, les MWCNTs semblent ne pas avoir d'effet positif dans le cas de la compression (Figure 1-15b). En effet, les fibres auront tendance à glisser dans la matrice jusqu'à ce qu'elles soient dans la direction de sollicitation et dans ce cas, la résistance du composite dépendrait en grande partie de l'adhésion interfaciale fibres-matrice, telle que mentionnée par Singh et al. [148]. La présence des MWCNTs favoriserait une bonne extension de la matrice et c'est ce qui expliquerait la grande déformation constatée [145] et l'amélioration des propriétés. Pour le cas de la compression, les auteurs ont mentionné que la baisse des propriétés serait due à une distribution non homogène des MWCNTs dans la matrice.

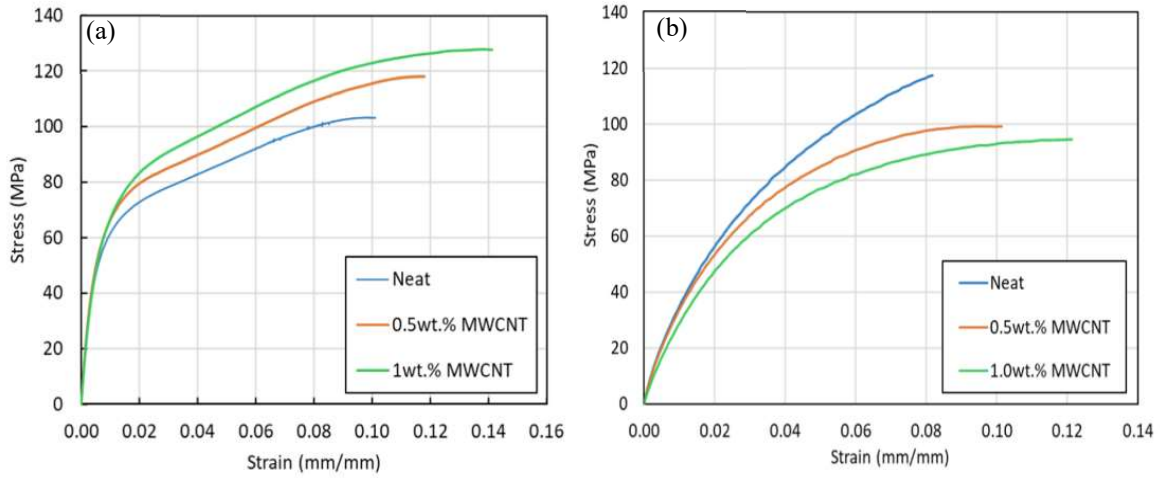


Figure 1-15: Comparaison des propriétés mécaniques des composites fibres de verre [45°/-45°] / époxy contenant des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs), (a) en traction et (b) en compression [147]

L'orientation des nanotubes de carbone peut aussi influencer les propriétés du composite hybride résultant, telle que reporté dans [138]. Les auteurs ont montré que l'alignement des MWCNTs dans l'épaisseur des plis par l'application d'un courant alternatif de 600 V a amélioré exceptionnellement les propriétés en flexion, et cela provient du fait les nanotubes ont formé une barrière à la propagation des fissures orientées dans la direction des fibres [149].

Pour améliorer davantage les propriétés d'adhésion fibres-matrice, les CNTs sont souvent modifiés par certains agents de dispersion pendant la phase de mise en œuvre. A titre d'exemple, Ismail et al. [113] ont testé des composites fibres de verre /époxy contenant une fraction massique de 0,1 % en MWCNTs pour lesquels, trois agents de dispersion (Gum Arabic (GA), Chinese black ink (INK) et nanofibrillated cellulose) ont été utilisés. Les meilleures propriétés de la résistance et du module de flexion ont été obtenues pour la modification MWCNTs/GA, ces augmentations respectives ont été de 54 % et 24 % en comparaison au composite sans MWCNTs. En effet, la bonne dispersion des MWCNTs a été attribuée à la stabilisation stérique des tensioactifs non ioniques comme le Gum Arabic (GA), qui ont une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Il s'en est suivi que la queue hydrophobe a pu être adsorbée sur la surface de MWCNTs tandis que les segments hydrophiles se sont étendus dans la solution aqueuse, créant ainsi une barrière potentielle entre les nanotubes de carbone. Cette bonne dispersion a également favorisé une meilleure adhésion interfaciale fibres-matrice qui a permis d'obtenir une augmentation de la résistance inter-laminaire d'environ 26,7 % plus que celle du composite sans nanotubes. Il en a été de même pour le module de conservation.

Jelmy et al. [150] ont plutôt modifié les MWCNTs par de l'aniline ammonium persulfate $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS) qui a été désigné MWCNT/PANi. Le module d'Young du composite fibres de verre/époxy modifié MWCNT/PANi (Figure 1-16a) a augmenté jusqu'à atteindre un maximum d'environ 6 GPa pour 2,5 % en MWCNT/PANi mais au-delà, une chute du module d'Young a été observé. D'après les auteurs, cette augmentation estimée à environ 400 % plus que le composite sans nanotubes de carbone viendrait de la modification MWCNTs/PANi. En effet, les revêtements PANi qui sont bien encrés sur les MWCNTs réagissent avec les chaînes polymères pendant la phase de polymérisation et cette réaction entraine une forte adhérence interfaciale matrice/ PANi. Cette adhérence a permis d'assurer un meilleur transfert de contraintes de la matrice modifiée MWCNTs/PANi vers les fibres, entrainant ainsi un renforcement du composite, tel que reporté par Xu et al. [151]. Une augmentation des modules de conservation en DMA a également été observée. Cette performance est attribuée aux liaisons covalentes plus accrues offertes par MWCNTs/PANi qui empêchent le déplacement des chaînes du polymère [152]. La chute du module d'Young a été attribuée à la viscosité élevée du mélange époxy/ MWCNTs/PANi qui a engendré une dispersion

moins bonne au-delà de 2,5 % en MWCNTs/PANi.

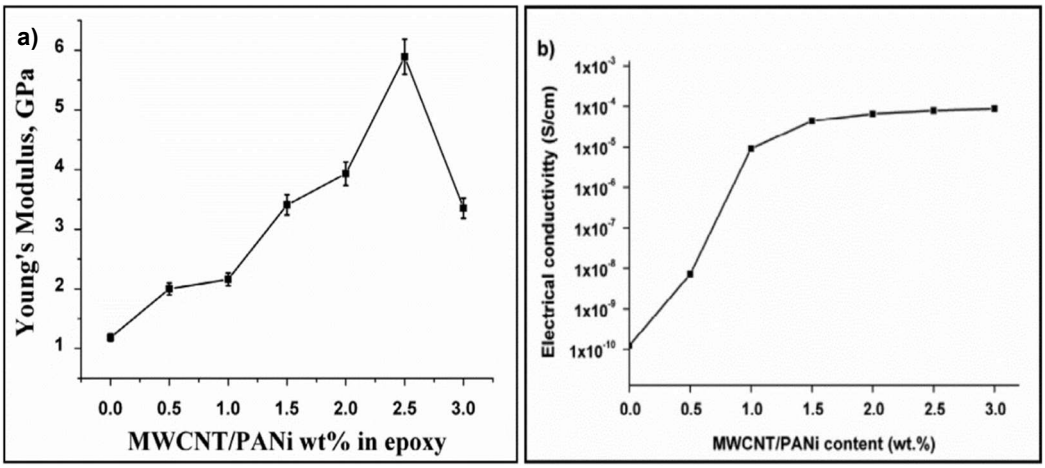


Figure 1-16: Propriétés des composites fibres de verre/époxy contenant des nanotubes de carbone multi-parois modifiés (MWCNT/PANi), (a) modules d'Young et (b) conductivité électrique [150]

L'ajout des nanotubes de carbone au composite stratifié permet de le rendre conducteur tel qu'observé sur la Figure 1-16b. La conductivité électrique augmente avec la fraction massique de MWCNTs/PANi et cela semble évident puisqu'à la base, les nanotubes de carbone sont d'excellents conducteurs électriques [71, 93, 101]. Pour ce cas particulier, la modification PANi qui a assuré une bonne dispersion des MWCNTs a fortement contribué à l'amélioration de la conductivité électrique [151]. On constate cependant, une forte augmentation de la conductivité électrique de 0 à 1% en MWCNTs/PANi puis une pente moins forte jusqu'à 1,5 % et au-delà, une évolution quasi-stationnaire est observée. Cette allure de la conductivité mettrait en évidence que le seuil de percolation se situe à environ 1 % de teneur en MWCNTs/PANi.

L'ajout de nanotubes de carbones au composite stratifié permet d'améliorer ses propriétés mécaniques et électriques mais pour ce qui concerne l'amélioration des propriétés thermiques, les nano-plaquettes de graphène (GNPs) sont plutôt utilisés [153]. Les GNPs permettent aussi d'améliorer les propriétés mécaniques, du fait qu'ils ont quasiment le même module d'Young que les CNTs [106,107]. Certains auteurs comme Singh et Bedi. [121] ont utilisé plutôt les GNPs pour l'amélioration non seulement des propriétés en statique, mais aussi, en dynamique notamment les propriétés en fatigue d'un composite fibres de verre à matrice polyéthylène téréphtalate (PET). En effet, l'adhésion des GNPs aux fibres de verre fait dévier le chemin de la fissuration du composite telle que mentionnée par Tareq et al. [154] et plus la fissuration est empêchée et moins le détachement et le délaminage des fibres est observé. Il en résulte alors une amélioration du comportement en fatigue du composite. Thakur et Singh. [155] ont obtenu une amélioration

globale des propriétés mécaniques du composite stratifié fibres de verre/époxy contenant 0,25 % en GNPs. Cette amélioration s'est traduite en termes d'augmentation moyenne de 14,79 % pour la résistance en traction, 25,15 % pour la résistance à la flexion et 18,50 % pour la résistance au cisaillement inter-laminaire, en comparaison au composite sans GNPs. Par contre, toutes les propriétés ont baissé pour une concentration de 0,375 % en GNPs. L'amélioration a été attribuée à la bonne dispersion des nanoparticules de GNPs dans la matrice époxy qui a conduit à l'obtention d'une bonne adhésion interfaciale fibres-matrice. Quant à la baisse des propriétés, la présence d'agrégats au-delà de 0,25 % en GNPs dans la matrice en a été la cause principale. En effet, les agrégats réduisent la surface de connexion entre la matrice et les fibres, et de ce fait ils constituent des points de concentrations de contraintes. Cette situation engendrerait une faible adhésion interfaciale et causerait donc la baisse des propriétés mécaniques (Figure 1-14 et Figure 1-16a) et d'autres travaux de la littérature en témoignent [156, 157].

Les travaux présentés ci-dessus montrent que l'ajout individuel de MWCNTs et GNPs au composite stratifié permet d'améliorer les propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Dans certains cas, les MWCNTs sont combinés à d'autres nanoparticules notamment les nano-feuillets d'argile et les GNPs pour conférer de multiples propriétés aux composites stratifiés hybrides. Certains exemples sont présentés dans la section suivante.

2.3 Propriétés des stratifiés contenant des argiles et des nanotubes de carbone

Sen et al. [158] ont testé des composites fibres de verre/époxy contenant à la fois des nano-feuillets d'argile (NC) et des nanotubes de carbone (CNTs). L'ajout à la fois de 0,1% en MMT et 0,5 % en CNTs au composite stratifié a produit des améliorations respectives de la résistance et du module en flexion de 17,9 % et 12,3 % plus élevées que celles du composite (GE) sans nanoparticules (Figure 1-17). Sur la même base de comparaison, des augmentations respectives ont été observées à hauteur de : 6,8% et 2,5% pour le composite contenant 0,5 % en NC, et de, 10 % et 10,5 % pour le composite contenant 0,1 % en CNTs. On constate bien que la combinaison des NC et CNTs a effectivement produit une meilleure amélioration de propriétés que l'utilisation individuelle des nanoparticules. Les auteurs justifient en effet que grâce à la polarité des MMT, les CNTs peuvent s'insérer entres les nano-feuillets des NC et cette association conduirait à une bonne exfoliation de la microstructure. Il s'en suit alors un solide renforcement plus que l'apport individuel de chaque type de nanoparticule, tel que confirmé par Hosur et al. [159]. Les travaux de Rangith et Vasudevan. [160] ont permis une amélioration de la résistance à la flexion de 18 % par l'incorporation de 4% de nano-feuillets d'argile et de MWCNTs dans un composite stratifié

fibres de verre/époxy. Wang et al. [161] ont obtenu environ 28 % d'amélioration en résistance au cisaillement pour des composites stratifiés fibres de verre /époxy contenant de 0,01 g de mélange de MMT et de MWCNTs. Cette forte amélioration découlerait du procédé utilisé. En effet, les auteurs ont d'abord trempé les tissus de verre dans le mélange MMT-MWCNTs et ensuite les tissus ont été séchés avant d'être infusés par la résine époxy. Selon l'analyse des mêmes auteurs, le fait d'avoir trempé les tissus a favorisé une bonne dispersion des nanoparticules dans les fibres et donc a permis un meilleur transfert des contraintes internes du composite vers les fibres. Ainsi, la forte adhésion interfaciale, créée de par les liaisons OH-NH entre la matrice et les MWCNTs, aurait permis une diminution non seulement des défauts internes du composite, mais aussi la polarisation des dipôles dans la zone d'interphase. Ce renforcement aurait permis à la fois une augmentation du module de conservation et de la température de transition vitreuse (Tg), et donc le composite détiendrait une meilleure stabilité thermique.

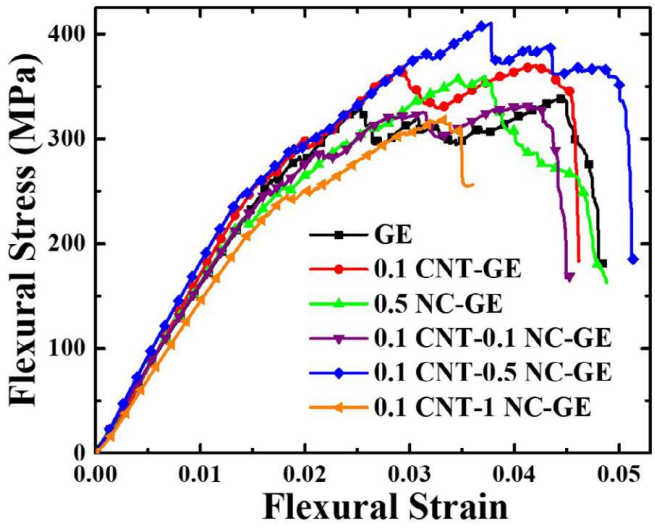


Figure 1-17: Evolution de la contrainte en fonction de la déformation à la flexion pour différentes concentrations de CNTs et nano-feuillets d'argile (NC) [158]

L'association des nano-feuillets d'argile et des nanotubes de carbone permettent de renforcer les propriétés du composite hybride résultant et les exemples précédents le confirment. Toutefois, les fractions massiques de chaque nanoparticule doivent être ajustées pour éviter une d'agglomération de particules qui conduirait à une faible adhésion interfaciale fibres-matrice [131, 150], et par conséquent une baisse des propriétés mécaniques. Dans la littérature, des copolymères à blocs permettent aussi d'améliorer les propriétés des composites stratifiés et certains cas sont abordés dans la section suivante.

2.4 Propriétés mécaniques des stratifiés contenant des copolymères à blocs

Les copolymères à blocs ont la faculté de se solubiliser dans les résines polymères et former une nano-structuration capable de lutter contre la fissuration matricielle, tels que précisés par Bashar et al. [9]. Ces auteurs ont analysé l'effet de l'ajout de deux types de copolymères à blocs nommées M52 et M52N (des copolymères structurés ABA (Figure 1-9) qui sont des Nanostrengths) à une résine époxy. Une faible diminution de la résistance à la traction et du module d'Young a été observée pour des fractions massiques allant de 1 % à 5 % tandis que l'énergie de rupture a augmenté progressivement sur la même plage de fractions massiques. Cette amélioration de la résistance à la rupture a été attribuée à la nano-structuration en présence des Nanostrengths sous forme de micelles et vésicules sphériques qui ont freiné la fissuration matricielle de par la cavitation du noyau caoutchouteux des copolymères. En effet, les Nanostrengths détiennent une grande faculté d'absorption d'énergie qui est d'ailleurs confirmée par les ingénieurs d'ARKEMA [162]. Certaines améliorations sur le frottement et les propriétés rhéologiques des matrices polymères ont été également observées par Rubin et al. [85]. Les capacités ci-dessus énumérées des copolymères font qu'elles sont beaucoup utilisées dans le renforcement de la tenue à l'impact des composites.

Denneulin et al. [163] ont utilisé des copolymères à blocs pour le renforcement d'un composite fibres de kevlar/matrice époxy. Les résultats obtenus ont montré une bonne tenue à l'impact en présence des copolymères de type M52N en comparaison à ceux de types M22 et M42. La meilleure performance a été observée pour une fraction massique de 10 % en M52N avec une force maximale estimée à 22 % au-dessus de celle des composites sans copolymères. Les composites contenant les M52N ont montré des microfissures généralisées à l'intérieur des torons et des zones de délaminage qui ont causé certainement une dissipation de l'énergie d'impact contrairement au cas des composites sans M52N. Cependant, une légère diminution de la rigidité en présence des M52N a été observée. Ces mêmes observations ont été faites par Ramakrishnan et al. [164] qui ont analysé l'effet de l'ajout de 10 % de Nanostrength M52N sur la résistance à l'impact basse vitesse de composites sandwich contenant des fibres de kevlar et une matrice époxy. Pour une énergie d'impact de 16 J, les composites contenant les Nanostrengths ont admis une force maximale de 3180 N qui représentait environ 59 % d'augmentation en comparaison aux composites sans copolymères.

Aussi, Matadi Boumbimba et al. [165, 166] ont-ils étudié l'effet de l'ajout de copolymères M52N à un composite fibres de verre/ époxy. Une augmentation de la force maximale et du déplacement maximal associé, à hauteur respective de 31 % et 50 %, a été observée en présence d'une fraction massique de 10 % en M52N pour une énergie d'impact de 8,8 J. Cependant, les auteurs ont constaté une légère diminution du module de conservation en présence des M52N mais

les températures de transition vitreuse (Tg) sont restées quasiment les mêmes. Une extension de cette étude [84] a permis de montrer qu'en présence des Nanostrength M52N, les composites ont absorbé moins d'énergie pour des énergies d'impact élevées et présenté aussi des seuils de pénétration plus élevés que ceux des composites sans Nanostrengths. Les analyses microscopiques ont permis de décrire les mécanismes d'endommagement des composites que sont la fissuration matricielle, le délaminage des torons et la rupture de fibres, qui étaient moins prononcés en présence des Nanostrengths. Cette performance a été attribuée à la bonne dispersion des copolymères dans la matrice époxy en plus de la cavitation des micelles, telle que mentionnée par Bashar et al. [9, 167] et Van Velthem et al. [167].

La performance à l'impact des composites contenant les Nanostrengths semble ne pas dépendre de la température, telle que reportée par Matadi Boumbimba et al. [8]. En effet, les auteurs ont testé des composites fibres de verre/matrice Elium acrylique modifiés de Nanostrength® M53 à différentes températures (-80 °C, 20 °C et 80 °C). À 80 °C, les composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53 affichaient les forces maximales les plus élevées, les faibles énergies absorbées pour les énergies d'impact de 40 J et 50 J et un seuil de pénétration de 24 % plus grand que celui des composites stratifiés sans Nanostrengths. La même tendance a été observée à -80 °C, où l'amélioration du seuil de pénétration était d'environ 20 % en présence des Nanostrengths. La meilleure résistance à l'impact a été observée pour le composite stratifié contenant une fraction massique de 10 % de Nanostrengths.

La résistance à l'impact des composites fibres de verre/matrice polymère avec ou sans l'ajout de copolymères peut dépendre de la matrice utilisée selon Kinvi-dossou et al. [21]. Comparativement à la faible résistance à l'impact au test Charpy affichée par les composites fibres de verre/polyester, la résistance à l'impact des composites stratifiés fibres de verre/époxy ou fibres de verre/Elium acrylique arbore respectivement une augmentation de l'ordre de 40 % et 472 %. Cette exceptionnelle amélioration observée pour les composites à matrice Elium acrylique proviendrait non seulement de la grande ductilité de la matrice Elium acrylique, mais aussi de la bonne adhésion interfaciale entre la fibre de verre et la matrice Elium acrylique [19, 169–171]. Malgré cette grande résistance à l'impact des composites stratifiés à matrice Elium acrylique, une augmentation supplémentaire de 8,3 % et 28,5 % a été respectivement observée pour les composites contenant 10 % de Nanostrength M52N et pour les composites chargés de 10 % de copolymères acrylonitrile butadiene styrene (ABS). Il en a été de même pour les essais d'impact basse vitesse où les composites contenant les copolymères M52N et ABS ont montré pratiquement les mêmes seuils de pénétration qui étaient plus élevés que celui du composite sans copolymère.

L'amélioration de la résistance par l'ajout de copolymères au composite stratifiés dépendrait aussi de la taille des micelles de la nanostructure comme mentionnée par Bernardo et al. [172, 173]. En effet, les auteurs ont mentionné que la distance inter-micelles diminue avec la densité des copolymères. Cette diminution de la distance inter-micelles pourrait occasionner plus de microfissures dans le toron et cela pourrait favoriser plus de dissipation d'énergie dans le composite.

La revue du comportement mécanique des composites stratifiés par l'approche expérimentale a permis de comprendre le rôle fondamental des nanoparticules dans l'amélioration des propriétés. Dans la majeure partie des cas, ce sont les matrices thermodurcissables, telles que l'époxy et le polyester qui sont les plus utilisées. On note également que les composites fibres de verre à matrice Elium acrylique ont montré un meilleur comportement mécanique à l'impact en comparaison aux matrices époxy et polyester [21]. La section suivante présente les méthodes analytiques et numériques utilisées pour l'étude du comportement mécanique des composites stratifiés contenant les nanoparticules.

3. Comportement mécanique des matériaux composites stratifiés fibres de verre /matrice polymère contenant des nanoparticules : approche analytique et numérique

Le comportement mécanique d'un matériau en élasticité linéaire est décrit par la loi de Hooke [174] qui établit une relation entre les champs des déformations et des contraintes. Pour un matériau composite, l'obtention des propriétés effectives passe par la mise en place des méthodes d'homogénéisation.

3.1 Méthodologie d'homogénéisation d'un matériau hétérogène

Pour les matériaux dont la microstructure présente des hétérogénéités (Figure 1-18a)[175], on identifie une portion de volume nommée le volume élémentaire représentatif (VER) pour représenter au mieux la microstructure. Le choix du VER dépend des caractéristiques des hétérogénéités à savoir le facteur de forme des constituants et leurs orientations. L'homogénéisation d'un VER suit une démarche classique composée de trois étapes, à savoir : la représentation, la localisation et l'homogénéisation [176]. La représentation consiste à décrire le VER du point de vue mathématique, notamment les fractions volumiques des phases, la forme et la taille des constituants. L'étape de localisation sert à établir le lien entre le comportement du milieu hétérogène (échelle microscopique) et celui du milieu effectif (échelle macroscopique).

L'homogénéisation proprement dite conduit à définir la relation qui lie le milieu hétérogène au milieu effectif, au moyen de lois de la micromécanique, telles que détaillées par Nemat-Nasser et Hori [177, 178]. Les premières investigations en matière d'homogénéisation ont concerné la détermination des valeurs moyennes de champ de contraintes et de déformations et pour ces cas, on parle d'homogénéisation à champs moyens.

L'homogénéisation à champs moyens, de l'anglais Mean Field Homogenization (MFH) est basée sur la solution semi-analytique d'Eshelby liée au problème de l'inclusion unique Eshelby [179]. En élasticité linéaire, la contrainte moyenne $\langle\sigma\rangle$ et la déformation moyenne $\langle\varepsilon\rangle$ sont liées par la relation suivante :

$$\langle\sigma\rangle = \overline{\mathbf{C}}:\langle\varepsilon\rangle \tag{1-1}$$

où $\overline{\mathbf{C}}$ est le tenseur de rigidité équivalent du composite homogénéisé. Cette équation parait simple à résoudre pour une seule inclusion mais pour prendre en compte le cas d'inclusions multiples, différentes hypothèses sont formulées. Si on considère le VER d'un composite à deux phases (Figure 1-18b), le champ des déformations moyennes $\langle\varepsilon\rangle_\omega$ sur le VER peut s'établir comme suit :

$$\langle\varepsilon\rangle_\omega = v_0\langle\varepsilon\rangle_{\omega 0} + v_1\langle\varepsilon\rangle_{\omega 1} \tag{1-2}$$

avec v_0 et v_1, les fractions volumiques respectives de la matrice et des inclusions.
$\langle\varepsilon\rangle_0$ et $\langle\varepsilon\rangle_1$ désignent respectivement la déformation moyenne de la matrice et des inclusions. Par l'utilisation des lois de la micromécanique [177, 178], des modèles d'homogénéisation ont été développés.

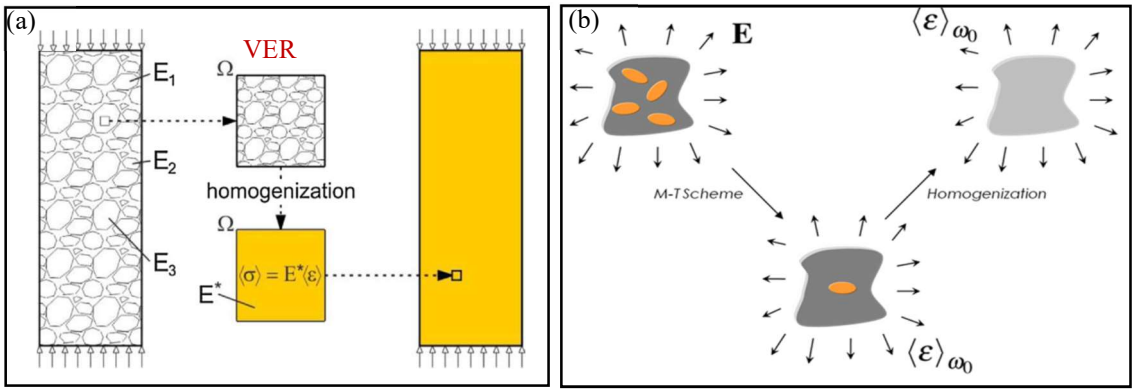


Figure 1-18: (a) Prédiction des propriétés élastiques effectives par homogénéisation d'une microstructure hétérogène [175] et (b) schéma d'homogénéisation du modèle de Mori-Tanaka [180] pour un composite à deux phases [181]

Les modèles de Voigt et Reuss [182] figurent parmi les premiers modèles d'homogénéisation. Ils permettent respectivement de déterminer les limites supérieures et

inférieures des propriétés élastiques effectives du matériau composite. D'autres modèles comme ceux développés par Hashin et Shtrikman [183] permettent également de définir les bornes des propriétés. Ces modèles utilisent tous une solution fondamentale due à Eshelby [179] et ne permettent pas une estimation exacte des propriétés effectives équivalentes du matériau composite. Le problème d'inclusion unique peut être résolu par des solutions analytiques, ce qui n'est pas évident pour le cas d'inclusion multiples. Une manière de simplifier le problème est de ramener les inclusions multiples à une seule inclusion d'où d'autres modèles ont été également développés sur la base de différentes hypothèses. On distingue notamment les modèles Auto-Cohérent (AC), Mori-Tanaka (M-T), doubles inclusions, etc. A titre d'exemple, le schéma d'homogénéisation du modèle de Mori et Tanaka (M-T) [180] est bien illustré sur la Figure 1-18b et l'interprétation simplifié de ce modèle a été donnée par Benveniste [184]. Dans le modèle de Mori-Tanaka [176], chaque inclusion est supposée noyée dans la matrice du composite. Lorsque qu'une contrainte est appliquée sur le composite, il se développe une contrainte moyenne dans le composite qui implique une déformation moyenne. Dans ce cas, la contrainte moyenne dans le composite dépendra des paramètres tels que les types de renforts (les inclusions noyées dans la matrice), leur fraction volumique respective, etc. Le modèle M-T est très efficace pour prédire les propriétés effectives des composites biphasés avec tout de même des fractions volumiques modérées (10 à 20 %) d'inclusions [185]. On voit bien les différentes allures des courbes en fonction des modèles utilisés (Figure 1-19) [185] qui sont encadrées par les bornes de Voigt et Reuss [182] . Les courbes HS+ et HS- représentent respectivement les bonnes supérieure et inférieure de Hashin et Shtrikman [183].

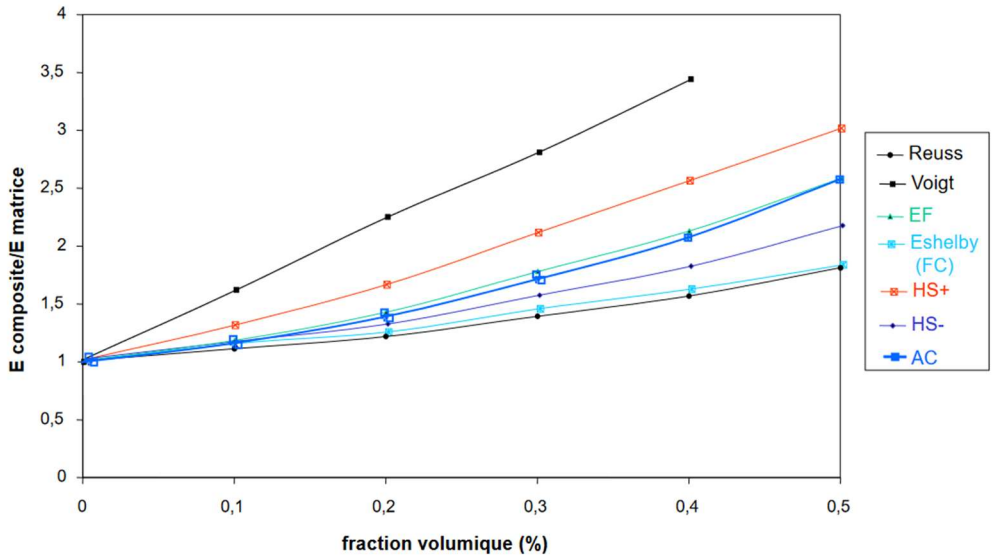


Figure 1-19: Modules d'Young d'un matériau composite isotrope de type Al/SiCp en fonction de la fraction volumique des inclusions, pour différents modèles d'homogénéisation [185]

Les premiers modèles développés ne donnent pas une grande précision sur la prédiction des propriétés et ces modèles s'appliquent à des microstructures peu complexes. Le concept d'homogénéisation s'est plus étoffé depuis des décennies avec des solutions numériques et des développements asymptotiques et pour ces derniers, on parle d'homogénéisation à champs complets. Pour cette catégorie d'homogénéisation, la méthode de calcul par l'utilisation d'éléments finis (EF) est en général la plus utilisée. Cette méthode permet d'obtenir les fluctuations microscopiques à plusieurs échelles d'analyse et de ce fait, cette méthode offre des résultats plus précis. L'exemple de la Figure 1-19 , où la courbe référencée EF est celle obtenue par la méthode de calcul par éléments finis, illustre cet effet. On voit que la courbe du modèle AC est très proche de la courbe EF.

A l'image des modèles micromécaniques à champs moyens, plusieurs approches micromécaniques ont été développées. On distingue la méthode d'homogénéisation d'un VER de par l'application de certaines conditions aux limites (périodiques, apériodiques, déformations, etc.) sur le VER. On peut citer aussi la méthode d'homogénéisation asymptotique (MHA) [186] qui ne peut être utilisée que pour des matériaux à structures périodiques. Une autre méthode connue sous le nom de la mécanique du génome de structure (MSG) proposée par Yu [187] est également utilisée.

La MSG constitue en fait une méthode qui combine les lois de la micromécanique et le calcul des structures pour la prédiction des propriétés effectives d'une microstructure, en intégrant différents niveaux d'échelles d'analyse. La MSG est basée sur le principe de minimisation de la perte d'informations [188] entre la microstructure hétérogène (échelle microscopique) et la structure macroscopique. On identifie donc un élément représentatif de la microstructure nommé le génome de structure (SG) qui sert non seulement à reconstruire la microstructure entière mais aussi à établir le lien entre les échelles microscopiques et macroscopiques. Le SG peut être en 1D, 2D ou 3D tout comme un VER mais au niveau de l'évaluation des propriétés effectives le SG 1D ou 2D permet la prédiction de la macrostructure alors que cela n'est pas le cas pour un VER de même taille. L'application de la MSG à une structure 3D en élasticité linéaire peut permettre de minimiser la densité d'énergie de déformation et cela peut se traduire par la différence entre les énergies de déformation du milieu hétérogène et du milieu homogénéisé, comme établie dans les expressions suivantes [188] :

$$\Pi = \langle \frac{1}{2}\mathbf{C}_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} \rangle - \frac{1}{2}\overline{\mathbf{C}}_{ijkl}\bar{\varepsilon}_{ij}\bar{\varepsilon}_{kl} \tag{1-3}$$

avec

$$\varepsilon_{ij} = \bar{\varepsilon}_{ij} + \frac{1}{2}(\chi_{i,j} + \chi_{j,i}) \tag{1-4}$$

où ε_{ij} désigne le champ de déformation du modèle hétérogène en termes de modèle

macroscopique. $\chi_i(x;y)$ sont les fonctions de fluctuations.

$\chi_{i,j} = \partial\chi_i/\partial y_i$, et y_i les coordonnées du SG dont l'origine est le centre de la structure étudiée. La fonctionnelle Π est donc minimisée relativement à χ_i. Les conditions sur les fonctions de fluctuations ainsi que certains détails sont explicités dans [187, 188]. L'application de la MSG aux composites tissés nécessite l'utilisation d'algorithme et s'appuie sur des logiciels de modélisation, notamment le logiciel TexGen pour la construction du VER.

3.2 Homogénéisation des composites stratifiés (classiques et hybrides)

En général, le comportement mécanique d'un matériau composite stratifié peut être déterminé par des méthodes analytiques et numériques. La détermination des propriétés effectives par des méthodes analytiques est basée sur la formulation d'hypothèses et l'une d'entre elles est de considérer le composite stratifié comme un composite unidirectionnel UD (Figure 1-6a). Pour un composite UD à plis homogènes (Figure 1-20), la loi des mélanges nommée aussi bornes de Voigt et Reuss [182] permet de déterminer aisément les modules d'Young effectifs E_x, E_y et le module de cisaillement plan G_{xy} du composite stratifié, sur la base des modules d'Young et la proportion volumique de chaque plis. Un exemple d'utilisation de la loi des mélanges est reporté dans l'étude de Boufaida [26]. Cependant, la loi des mélanges ne permet pas directement la détermination de modules hors plan notamment les modules de cisaillement transversal G_{xz} et G_{yz} . Pour ce cas, on peut appliquer simplement la théorie classique des stratifiés qui est basée sur une hypothèse qui consiste à négliger le cisaillement transverse, donc les déformations en cisaillement transverse sont nulles ($\gamma_{xz} = \gamma_{yz} = 0$) Berthelot [23]. Les propriétés hors plans peuvent toutefois être déterminées par des approches se basant sur des méthodes variationnelles pour la recherche de solution exacte d'un problème de la mécanique des solides déformables. Les méthodes variationnelles s'appuient en effet sur les théorèmes énergétiques pour rechercher les extrema de l'énergie potentielle totale et on distingue les méthodes de Ritz [23] et de Hashin [189].

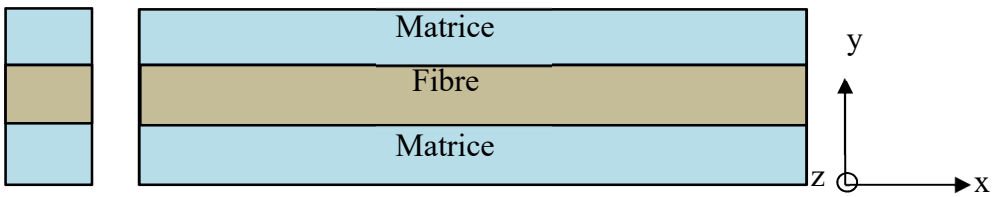


Figure 1-20: Cellule unitaire d'un composite unidirectionnel (matrice/fibre)

Ishikawa et chou [190] font partie des premiers auteurs qui ont appliqué les méthodes analytiques à un composite tissé. En effet, ils ont considéré le pli unitaire d'un composite stratifié

comme étant une superposition de deux couches unidirectionnelles (UD) orientées à 0°/90° dans les sens chaîne et trame. La hauteur des deux couches UD correspond à celle des fibres dans chacune des directions, la proportion volumique de fibres étant la même pour les deux couches. Cette modélisation a abouti à un composite UD et les constantes élastiques ont pu être déterminées par la loi des mélanges. En changeant successivement la direction des couches UD pour plusieurs cellules unitaires, l'extension de ce modèle conduit aux différentes architectures (Figure 1-6).

Arabi et al. [191] ont par exemple utilisé ce modèle pour l'évaluation des propriétés élastiques effectives d'un composite stratifié de type printed circuit board (PCB). A cet effet, ils ont pu faire une estimation du module d'Young hors plan. Les modules d'Young obtenus par ces auteurs étaient en accord avec les données expérimentales. Sewnath et al. [192] ont développé une approche analytique basée sur celle d' Ishikawa et chou [190], qui portait sur l'évaluation des propriétés élastiques effectives d'un composite fibres de verre/époxy contenant des nano-plaquettes de graphène (GNPs), au moyen d'une triple homogénéisation. Shafiei et Zhang. [193] ont plutôt utilisé une approche de modélisation viscoplastique multi-échelles pour évaluer la performance de composites hybrides fibres de carbone/fibres de verre/ époxy. Les paramètres géométriques du textile ont été associés au modèle UD viscoélastique du pli à l'échelle mésososcopique puis les plis ont été combinés pour décrire le comportement anisotropique viscoélastique du composite hybride.

Malgré l'apport des méthodes variationnelles pour la détermination des propriétés hors plans, il n'est pas aisé de disposer d'une méthode qui puisse être appliquée à différentes configurations de composites stratifiés. Dans ce cas, les méthodes numériques peuvent donc être utilisées comme une alternative à la prédiction efficace du comportement élastique du composite stratifié.

Les méthodes numériques sont basées sur le même principe d'homogénéisation à savoir l'utilisation d'informations de la microstructure du composite pour prédire efficacement les propriétés élastiques. Ces méthodes nécessitent peu de temps de calcul et donc un coût réduit pour l'estimation des propriétés effectives qui s'effectue à plusieurs échelles (microscopique, mésoscopique et macroscopique) [194].

Dans l'approche de Döbrich et al. [195], les paramètres de la microstructure du composite stratifié, à savoir les dimensions de la section droite des torons et la périodicité du tissu de fibres de verre, ont été utilisées pour modéliser un pli à l'échelle mésoscopique. La méthode de calcul par éléments finis a été utilisée pour l'évaluation des propriétés élastiques effectives d'un VER

dont les torons contenaient soixante-dix filaments. Toutefois, la comparaison des résultats numériques aux données expérimentales a présenté une marge d'erreur d'environ 7,8 %. Une approche similaire d'homogénéisation a été faite par Wang et al. [196] pour la détermination des propriétés élastiques effectives d'un composite stratifié en compression longitudinal.

Dans l'approche d'homogénéisation proposé par Liu et al. [197], les propriétés d'un pli unitaire traditionnel contenant des torons à section droite pleine ont été comparés à celles de deux autres plis comportant des fibres virtuelles. Les propriétés déterminées en utilisant le calcul par éléments finis ont été quasiment les mêmes pour les trois types de VERs. Cependant, les contraintes moyennes des modèles à fibres virtuelles ont été légèrement plus élevées que celles du modèle traditionnel. D'après les auteurs, cet avantage serait dû au fait que dans les modèles à fibres virtuelles, les champs de contraintes et de déformations suivent la tortuosité des fibres et donc ces modèles assurerait une meilleure répartition des contraintes dans les fibres en comparaison au cas traditionnel.

Les analyses par éléments finis permettent la détermination efficace des propriétés effectives. Cependant, la modélisation des composites tissés reste tout de même difficile du fait de la tortuosité des torons et des désalignements de fibres, tels que précisés par Boisse et al. [198]. Ainsi, d'autres auteurs préfèrent utiliser la MSG qui ne nécessite pas forcément un SG 3D pour l'évaluation des propriétés effectives. Liu et al. [199] ont utilisé la MSG sous une approche d'homogénéisation de composites tissés en deux étapes, la première associant les fibres et la matrice pour l'obtention des propriétés effectives du toron et la deuxième combinant la matrice et les torons modélisés sous TexGen, pour l'évaluation des propriétés effectives du composite tissé. Les auteurs ont montré que l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBCs) offrent de meilleurs résultats en comparaison aux cas où les conditions aux limites apériodiques (aPBCs) sont utilisées. Une comparaison entre les résultats pour les PBCs de la MSG et ceux de l'homogénéisation par éléments finis (FEH) sur un VER a été également faite, et l'écart entre les résultats a été estimé autour de 1%. Les deux méthodes semblent procurer les mêmes résultats mais selon les auteurs, la MSG a l'avantage d'utiliser un SG 2D alors que l'application de la FEH sur un VER 3D prendrait plus de temps de calcul. Kinvi-Dossou et al. [21] ont utilisé la MSG pour la détermination des propriétés effectives d'un composite fibres de verre/Elium acrylique. Au niveau de l'homogénéisation microscopique, la considération d'un SG à huit fibres a conduit à l'obtention de propriétés élastiques effectives du toron, tout d'abord, puis le choix judicieux d'un SG dans le pli, a permis de déterminer les propriétés élastiques effectives du composite.

Grâce à l'avancée de l'informatique et de la technologie, des modèles d'homogénéisation

ont été codés dans des logiciels tels que Abaqus, Ansys, LsDyna, Digimat, etc. Certains de ces logiciels, notamment, Digimat dispose de modèles prédéfinis 2D et 3D qui peuvent représenter aisément des microstructures couramment rencontrées. Digimat pourrait alors être adapté pour la prédiction du comportement mécanique de matériaux composites hybrides car étant orienté sur la modélisation multi-échelles des matériaux composites.

3.3 Homogénéisation numérique au moyen du logiciel Digimat

Digimat est une plateforme de modélisations multi-échelles développée par MSC HEXAGON Group et dédiée au développement des matériaux composites et des structures plastiques [200]. Digimat dispose de plusieurs formes géométriques (Figure 1-21) capables de modéliser différents types de nanoparticules et VERs de structures. Pour assurer l'homogénéisation multi-échelles avec Digimat, deux outils sont principalement utilisés. Il s'agit de Digimat-MF [181] (MF pour *mean field*) qui comporte les modèles d'homogénéisation à champs moyens (Mori-Tanaka, Auto-Cohérent, etc.), et Digimat-FE [201] (FE pour *finite element*) qui est plutôt basé sur l'approche d'homogénéisation par éléments finis.

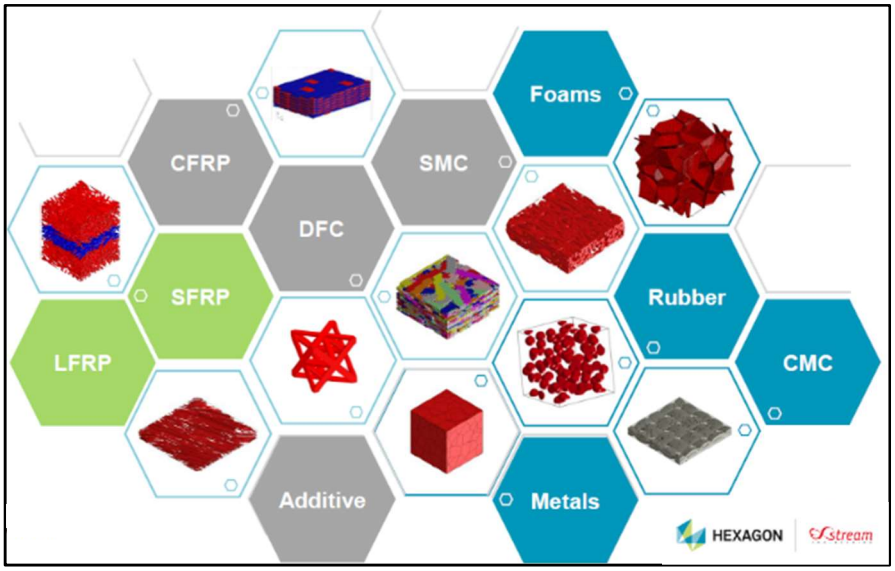


Figure 1-21: Champs d'applications de Digimat, MSC Hexagon group

Dans de nombreuses études de la littérature, Digimat est utilisé pour prédire avec précision les propriétés mécaniques des matériaux composites. A titre d'exemple pour les nanocomposites, Trzepieciński et al. [202] ont utilisé Digimat-(MF et FE) pour l'homogénéisation de couches de granulats de céramique ($BaTiO_3$) maintenues par une colle époxy modifiée de particules de Fer (Fe) et d'argent (Ag). La reconstruction des microstructures a été faite à partir d'images MEB.

Une extension de cette étude a permis d'évaluer la résistance à la traction de la colle époxy modifiée Ag [175]. L'influence de la dispersion des particules sur les propriétés mécaniques des composites peut être aisément étudiée au moyen de Digimat-FE. Elmasry et al. [203] ont analysé l'influence de la distribution de nano-plaquettes de graphène (GNPs) dans une matrice polymère (PA6) par l'utilisation d'un plugin de Digimat-FE. D'après leurs études, le module d'Young a augmenté en fonction de la fraction volumique de GNPs et les modules d'Young les plus élevés ont été obtenus pour le plus petit facteur de forme. Les modules d'Young ont été encore plus élevés pour des GNPs alignés que distribués de manière aléatoire. L'influence des propriétés d'interphase est également traitée par Digimat et les travaux de Maghsoudlou et al. [68] en constituent un exemple. Ces auteurs ont plutôt analysé les propriétés effectives d'une matrice époxy modifiée nanotubes de carbone (SWCNTs). Leurs investigations ont montré que les VERs contenant des nanotubes de carbone tortueux avec une interphase et des agrégats de nanoparticules ont procuré des modules d'Young plus proches des données expérimentales. Une augmentation du module d'Young a aussi été observée avec l'augmentation de la concentration en nanotubes de carbone. En plus de l'évaluation des propriétés mécaniques, Digimat-FE peut servir également à évaluer la conductivité thermique et électrique des composites. Dans l'étude de Tamayo-Vegas et al. [71], Digimat-FE a permis d'évaluer la conductivité électrique d'un nanocomposite époxy/MWCNTs. Les propriétés électriques numériques obtenues ont été en accord aux propriétés électriques expérimentales.

Pour le cas des composites tissés, Micota et al. [204] ont évalué les propriétés effectives de composites fibres courtes de verre/matrice polyphthalamide (PPA) avec différentes orientations des fibres au moyen de Digimat-FE. Les meilleures propriétés ont été obtenues pour des fibres orientées à 0° qui était la direction de la traction. L'étude de Shabaze et al. [205] s'est intéressée à la prédiction des propriétés d'un composite UD fibres de carbon/époxy modifiée MWCNTs. A cet effet, les auteurs ont utilisé une double homogénéisation sous Digimat-FE. La matrice contenant les MWCNTs a d'abord été homogénéisée et les propriétés effectives résultantes ont été utilisées pour l'homogénéisation à l'échelle du composite tissé. Les auteurs ont montré que l'orientation des nanotubes dans le sens transverse à celui des fibres permet d'améliorer la rigidité du composite UD dans la direction transverse. Les travaux de Szabo et al. [206] ont porté sur l'effet de la séquence d'empilement de fibres de carbone sur les propriétés élastiques du composite stratifié résultant. Les paramètres géométriques du textile ont été utilisés à cet effet pour la création du VER. Les meilleures propriétés ont été obtenues pour la même séquence d'empilement (90°) des fibres.

En considérant les travaux ci-dessus, Digimat serait effectivement adapté pour la prédiction des propriétés élastiques de matériaux composites hybrides en utilisant une méthode d'homogénéisation à plusieurs échelles. Cependant, la plateforme Digimat qui a de multiples atouts, n'est pas encore outillée pour effectuer des simulations de l'impact basse vitesse de composites stratifiés et dans plusieurs cas d'études, le logiciel Abaqus est utilisé pour combler ce déficit.

3.4 Simulation numérique d'un impact basse vitesse avec Abaqus

Les tests d'impact à basse vitesse peuvent être simulés dans Abaqus par l'utilisation de routines VUMAT qui permettent de définir le comportement mécanique d'un matériau sous chargement [207–209]. Cette procédure est mise en œuvre à partir du modèle du composite non endommagé jusqu'au modèle du composite endommagé, et prend en compte l'initiation et l'évolution de l'endommagement des plis et inter-laminaires. Les détails de cette procédure qui est basée sur la mécanique de l'endommagement et de la rupture sont précisés dans [210]. Le modèle du composite appelé aussi en anglais « ply fabric » comporte généralement des plis considérés comme des matériaux de symétrie orthotrope et maintenue par une zone cohésive. L'initiation de l'endommagement des composites stratifiés est basée sur la théorie de Hashin [211] pour lequel quatre modes d'endommagement des fibres et de la matrice sont considérés. Dans un plan de normales (1, 2, 3), les quatre modes d'endommagement [211] sont représentés par :

- la fibre en traction ($\sigma_{11} > 0$)

$$d_{f+} = \left(\frac{\sigma_{11}}{X_+}\right)^2 + \alpha\left(\frac{\sigma_{12}}{S_{12}}\right)^2 + \beta\left(\frac{\sigma_{13}}{S_{13}}\right)^2 \quad (1\text{-}5)$$

- la fibre en compression ($\sigma_{11} < 0$)

$$d_{f-} = \left(\frac{\sigma_{11}}{X_-}\right)^2 \quad (1\text{-}6)$$

- la matrice en traction ($\sigma_{11} + \sigma_{33} > 0$) et en compression ($\sigma_{11} + \sigma_{33} < 0$)

$$d_m = \left(\frac{\sigma_{11}}{2X_+}\right)^2 + \frac{(\sigma_{22}+\sigma_{33})^2}{Y_+Y_-} + \left(\frac{\sigma_{12}}{S_{12}}\right)^2 + (\sigma_{22} + \sigma_{33})\left(\frac{1}{Y_+} + \frac{1}{Y_-}\right)^2 \quad (1\text{-}7)$$

avec $d_m = d_{m+}$ pour la matrice en traction et $d_m = d_{m-}$ pour la matrice en compression. d_{f+}, d_{f-}, d_{m+} et d_{m-} sont les variables d'endommagement respectifs des modes de ruptures. A l'initial, la valeur indicative des variables d'endommagement est égale à 1, ce qui signifie que l'endommagement survient lorsque la valeur réelle de la variable devient ≥ 1. Les résistances maximales des fibres sont représentées par $X_{(+/-)}$ et $Y_{(+/-)}$ pour les directions longitudinales, et

par S_{12} et S_{13} pour les directions transversales. Les coefficients α et β sont des paramètres de contribution au cisaillement dans les plans respectifs (1,2) et (1,3). L'évolution de l'endommagement du composite stratifié est caractérisée par une réduction de la rigidité du matériau dont les constantes de rigidités peuvent être déterminées en considérant les quatre variables d'endommagement. Au niveau de l'interface des plis consécutifs, une zone cohésive est souvent intégrée afin de prédire le délaminage en considérant des lois de traction-séparation [210, 212–214]. Pour calculer l'état des contraintes en cas d'endommagement à faible vitesse, un mode mixte est utilisé sous la forme d'une fonction quadratique pour déterminer le critère d'initiation de l'endommagement, tel que décrit ci-dessous :

$$\left(\frac{\sigma_n}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_t}{T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_s}{S}\right)^2 = 1 \tag{1-8}$$

où σ_n, σ_t et σ_s désignent respectivement la contrainte de traction dans la direction normale *n* et les directions de cisaillement (*t*, *s*). Les constantes *N*, *T* et *S* sont les valeurs critiques de la contrainte de traction dans les directions correspondantes. En utilisant des conditions de chargement en mode mixte, l'évolution de l'endommagement dans la zone cohésive peut être prédite en fonction de la libération d'énergie et la résistance à la rupture [213]. À cette fin, la loi de Benzeggagh et Kenane (loi B-K) [215] est généralement utilisée pour prédire la propagation du délaminage comme suit [210] :

$$G = G_{Ic} + (G_{IIc} - G_{Ic}) \cdot \left(\frac{G_{II}+G_{III}}{G}\right)^{\eta} \tag{1-9}$$

avec

$$G = G_I + G_{II} + G_{III} \tag{1-10}$$

où G désigne l'énergie totale de déformation et G_I , G_{II}, G_{III} sont les énergies de déformation correspondantes aux modes de rupture mode I, mode II et Mode III. η est le paramètre B-K qui vaut 1,45 pour le mode mixte. G_{Ic} et G_{IIc} sont les valeurs critiques des énergies de déformation et représentent de ce fait les résistances à la rupture du composite. Ces énergies sont déterminées par des essais d'ouverture appelés essais DCB (Double Cantilever Beam) [210, 213].

Après avoir déterminé tous les paramètres utilisés par le VUMAT, la géométrie du modèle est conçue par éléments finis sous Abaqus avec les conditions aux limites adéquates. La simulation dans [210] a concerné un composite fibres de carbone/époxy. Les auteurs ont mentionné que l'utilisation d'éléments solide 3D donne des résultats plus précis que les éléments coques continus. La comparaison des résultats numériques au données expérimentales a été concordante. Cependant, l'utilisation des éléments coques continus permet aussi l'obtention de bons résultats

[216, 217]. Kinvi-Dossou et al. [207] ont utilisé cette même approche pour simuler l'endommagement d'un composite stratifié fibres de verre/Elium acrylique en prenant en compte la topologie des tissus de fibres de verre. Leurs investigations ont permis d'observer non seulement la taille de la zone impactée en fonction de l'énergie d'impact, mais aussi, la rupture de fibres associée. La comparaison des résultats numériques aux données expérimentales a été satisfaisante. Dans de nombreux cas d'étude, l'utilisation des critères de Hashin, associée à la loi B-K [215] permettent de décrire le comportement mécanique d'un composite sous chargement. Ces critères sont utilisés pour la simulation de l'impact basse vitesse, mais aussi, pour d'autres types de sollicitation, tels que la traction, la torsion, etc. [218].

Cette partie a permis d'analyser les différentes méthodes analytiques et numériques utilisées pour la détermination des propriétés mécaniques. Le point commun des méthodes analysées est que les meilleurs résultats sont obtenus par l'homogénéisation multi-échelle. La méthode analytique notamment celle proposée par Sewnath et al. [192] peut être utilisée pour la prédiction des propriétés élastiques des composites hybrides sauf que dans cette approche la dispersion des nanoparticules de GNPs a été supposée uniforme dans la matrice, ce qui pourrait limiter tout de même la portée de cette méthode pour des dispersions aléatoires de nanoparticules (selon la taille et l'orientation). La MSG s'avère efficace pour la prédiction des propriétés effectives en considérant une matrice plutôt homogène. Toutefois, il pourrait être difficile de trouver un SG d'une microstructure hétérogène complexe comportant des tailles et formes variables de nanoparticules en plus de la distribution de fibres dans la matrice. Digimat a l'avantage de disposer d'outils permettant d'homogénéiser une matrice hétérogène et en même temps de modéliser rapidement le stratifié sans l'utilisation d'algorithme ni d'autres logiciels de modélisation. De ce point de vue, la méthode de calculs par élément finis sous Digimat pourrait être alors une meilleure alternative au côté de Abaqus/CAE pour l'évaluation du comportement mécanique des composites stratifiés hybrides.

La revue bibliographique que nous avons effectuée montre clairement l'apport significatif des nanoparticules dans le renforcement mécanique des composites stratifiés fibres de verre/matrice polymère. L'amélioration des propriétés mécaniques dépendrait de la bonne adhésion des constituants (la fibre, la matrice et les nanoparticules) du composite qui lui-même résulterait du procédé de mise œuvre utilisé. Pour ce dernier, les techniques d'intégration des nanoparticules au composite final, telles que l'ajout des nanoparticules à la résine ou l'application des nanocharges sur les fibres, sont les plus privilégiées. Par l'intégration de certaines dérivées du carbone (les nanotubes de carbone, les nano-feuillets de graphène, etc.), le composite stratifié

résultant détiendrait des propriétés électrique et thermique en plus de l'amélioration des propriétés mécaniques. Quant à la caractérisation expérimentale du comportement mécanique des composites stratifiés, les essais de traction et flexion, d'impact et les essais diélectriques sont les plus utilisés. En ce qui concerne la prédiction du comportement mécanique, l'avantage est accordé à l'homogénéisation multi-échelle qui permet une meilleure comparaison des résultats numériques et expérimentaux. Toutefois, l'utilisation de logiciels de simulation numérique s'avère très utile non seulement pour un gain de temps dans le calcul des propriétés, mais aussi, pour la prise en compte de microstructures complexes (la taille variable de particules, la tortuosité des torons, les liaisons d'interphase, etc.). Cette revue bibliographique constituerait donc une base solide pour l'étude des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant les nano-feuillets d'argile, les nanotubes de carbone et les copolymères à blocs.

Conclusion partielle

Ce chapitre a concerné l'état de l'art des composites stratifiés fibres de verre/matrice polymère contenant des nanoparticules. L'architecture des composites stratifiés à matrices polymères, les nanoparticules (les nano-feuillet d'argile, les nanotubes de carbone et les copolymères à blocs) y compris les techniques utilisées pour leur intégration aux composites stratifiés ont été présentées, analysées et discutées. Cette démarche a permis de comprendre le rôle indispensable que joue les nanoparticules dans l'amélioration des propriétés des matériaux composites. Selon la spécificité de chaque nanoparticule, les bonnes propriétés sont garanties par une bonne dispersion des nanoparticules et une bonne adhésion fibre-matrice, en marge de l'architecture des fibres qui peut également influencer les propriétés. L'amélioration des propriétés dépend également du facteur de forme des nanoparticules et de leur fraction massique dans le composite. Différentes méthodes de prédiction des propriétés élastiques ont étés étudiées et il en est ressorti que les meilleurs résultats pour les composites hybrides découlent d'une homogénéisation multi-échelle. Ces observations permettent d'amorcer l'étude du comportement mécanique des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des nanoparticules qui commence par leur mise en œuvre au chapitre 2. Le procédé d'infusion de résine sera utilisé et les techniques d'intégration des nanoparticules seront précisées. Les composites stratifiés qui en découleront seront par la suite caractérisés par des méthodes expérimentales. Les logiciels Digimat-FE et Abaqus/CAE seront utilisés dans les chapitres 3 et 4 respectivement pour la prédiction des propriétés élastiques et la simulation du test d'impact basse vitesse des composites stratifiés.

Chapitre 2 : Mise en œuvre, caractérisation microstructurale et mécanique des matériaux composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des nanoparticules







Introduction

La première partie de ce chapitre présente les différents procédés ayant servi à la préparation des matériaux de l'étude. Elle commence par une description détaillée des matrices polymères, à savoir : le Poly(Méthacrylate de Méthyle) (PMMA) et la résine Elium acrylique. Les caractéristiques respectives des tissus de fibres de verre et des nanoparticules sont ensuite présentées. Un soin particulier est apporté à la présentation du procédé d'infusion sous vide. En tenant compte de la spécificité de chaque nanoparticule, les techniques de dispersion utilisées seront également mises en évidence dans cette partie. La deuxième partie de ce chapitre traite de l'analyse microstructurale des nanocomposites et des composites stratifiés obtenus. Les états de dispersion des nanoparticules dans les matrices polymères seront caractérisés au moyen des techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie à force atomique (AFM). Certains commentaires seront faits, en prélude de la caractérisation mécanique, pour comprendre l'effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques et électriques. La dernière partie de ce chapitre concerne la détermination des propriétés mécaniques en traction des composites stratifiés et la conductivité électrique pour ceux contenant les nanotubes de carbone. Les résultats obtenus seront commentés et discutés.

1. Présentation des matériaux de l'étude

1.1 Caractéristiques des matrices polymères et des tissus de fibres de verre

1.1.1 PMMA

Le poly(méthacrylate de méthyle), en abrégé PMMA, est un polymère thermoplastique transparent obtenu par polymérisation en chaîne du méthacrylate de méthyle (MMA). Il est utilisé dans plusieurs applications, telles que les peintures, les lentilles intraoculaires, le ciment osseux, la microélectronique, l'automobile et l'aérospatiale. La nature chimique du PMMA est proche de celle des résines acryliques et il est un polymère thermoplastique amorphe, particulièrement connu pour sa rigidité et son caractère fragile [219]. Le PMMA possède une faible tenue à la température en comparaison aux polymères haute performance (environ 60-100 °C) [48]. Cette caractéristique constitue l'un des inconvénients des résines acryliques et donc ces résines résistent moins à la chaleur [5]. Sa température de transition vitreuse (Tg), mesurée en DSC est d'environ 105 °C. Le PMMA mentionné dans notre étude a été fourni par la société Unigel Plasticos, Sao Bernardo do Campo du Brésil. Les propriétés du PMMA sont reportées dans le Tableau 2-1.

1.1.2 Elium acrylique (E150)

La résine Elium acrylique nommée E150 est une résine thermoplastique liquide développée par la société ARKEMA [220]. La résine Elium est un mélange de polymère à base acrylique dilué dans un monomère réactif et d'additifs. Cette formulation confère à la résine Elium un caractère très fluide avec un aspect translucide et la particularité de polymériser à température ambiante (≈ 20 °C). La viscosité cinématique de la résine est comprise entre 100 et 110 cP et cette résine possède de nombreux avantages notamment un léger poids, une bonne performance mécanique, etc. La résine Elium constitue l'une des meilleures alternatives thermoplastiques aux matrices thermodurcissables conventionnelles, telles que l'Epoxy ou le polyester. Cette résine peut être utilisée pour la réalisation de matériaux composites stratifiés à renforts fibreux par plusieurs procédés, tels que le moulage par transfère de résine avec compression (C-RTM), ou sans compression (RTM), l'infusion de résine sous vide, la pultrusion, etc. La résine Elium adhère parfaitement à la fibre de verre, ce qui permet la mise en œuvre de matériaux composites stratifiés avec de meilleures performances mécaniques, notamment une meilleure résistance à l'impact basse vitesse [21]. Les propriétés de la résine Elium E150 sont reportées dans le Tableau 2-1.

1.1.3 Tissu de fibres de verre

Le tissu de fibres de verre utilisé, est un tissu bidirectionnel à armature taffetas (fibres orientées à 0/ 90°) provenant de la société CHOMARAT. Deux tissus de verre bidirectionnel de densité surfacique d_{s1}= 600 g/m^2 et d_{s2} = 800 g/m^2 ont été utilisés. Pour le tissu de 600 g/m^2 nommé taffetas 1 (T1), la répétition du motif vaut 7,8 mm et est identique dans le sens chaîne comme dans le sens trame. Pour le tissu de 800 g/m^2 nommé taffetas 2 (T2), la répétition du motif dans le sens chaine vaut 10 mm tandis que celui du sens trame est d'environ 13,5 mm. Les sens chaîne et trame correspondent respectivement à la longueur et la largeur du tissu. Les propriétés de la fibre de verre sont reportées dans le Tableau 2-1 et les armatures utilisées sont présentées sur la Figure 2-1.

Tableau 2-1: Propriétés de la résine Elium E150, du PMMA et de la fibre de verre

Matériaux	**PMMA**	**Elium E150**	**Fibre de verre**
Densité (g/cm^3)	1,19	1,18	2,56
Module d'Young (GPa)	1,4	3,3	73
Coefficient de Poisson (−)	0,33	0,4	0,22

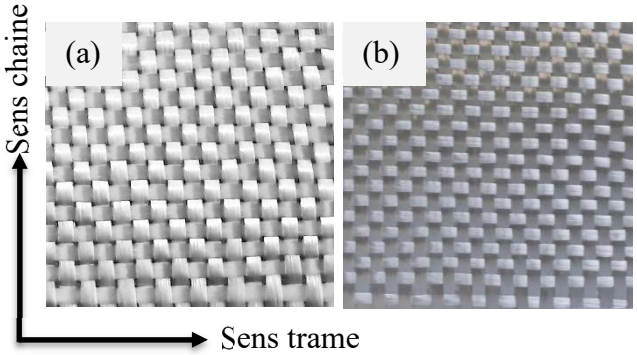


Figure 2-1: Tissu de fibres de verre, (a) taffetas 1 de 600 g/m² et (b) taffetas 2 de 800 g/m²

1.2 Caractéristiques des nanoparticules utilisées

1.2.1 Nano-feuillets d'argile (la montmorillonite)

Afin de mettre en place les premières modélisations basées sur la détermination des propriétés effectives des nanocomposites, à partir des informations provenant des analyses microstructurales, nous nous sommes appuyés dans un premier temps, sur d'anciens travaux de la littérature basés sur les nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B [5]. Dans ces travaux, deux types d'argile organophile, la cloisite 20A et la cloisite 30B, qui sont toutes deux issues de la modification cationique de la montmorillonite par des ammoniums quaternaires, ont été dispersés par mélange en fondu dans une matrice PMMA. Dans un second temps, après avoir réussi à nous procurer de la montmorillonite naturelle, nous avons procédé à sa modification par ajout de silane. Le nanocomposite Elium acrylique/montmorillonite résultant a ensuite été obtenu par coulé de résine.

La montmorillonite est une argile qui présente trois niveaux d'organisation que sont le feuillet, la particule primaire et l'agrégat, tels qu'illustrés sur la Figure 2-2 [221]. Le feuillet constitue la petite cellule unitaire ayant une forme hexagonale. Le feuillet possède des dimensions latérales comprises entre 100 et 1000 nm et une faible épaisseur (~1 nm), qui lui confère une bonne déformabilité ainsi qu'une forte anisotropie. La particule primaire résulte de l'empilement de feuillets et l'agrégat se présente sous la forme de plusieurs particules primaires orientées dans des directions diverses. Afin d'obtenir une meilleure dispersion des montmorillonites dans les matrices polymères, l'agitation mécanique et la modification de surfaces sont souvent utilisées. Les montmorillonites (MMT) organophiles (la cloisite 20A et la cloisite 30B) proviennent de la société Southern products, USA et ont été utilisée dans l'élaboration des nanocomposites à matrice PMMA. La cloisite 20A (MMT)-Alk a été modifiée par le dimethyl 2-ethyl-hexyl (hydrogenated tallowalkyl) ammonium cation tandis que la cloisite 30B (MMT)-$(OH)_2$ a été modifiée par le methyl bis (2hydroxyethyl) (hydrogenated tallowalkyl) ammonium cation.

Les deux cloisites se distinguent par le type de cation utilisé et par conséquent, les ions ammoniums dans la cloisite 20A sont peu polaires que ceux de la cloisite 30B [222]. Le deuxième type de montmorillonite (MMT) a été fourni par le laboratoire LEM3 et a été modifiée par de la silane (le vinyltrimetoxylane ($CH2= CHSi(OCH_3)_3$). C'est cette dernière montmorillonite qui a été utilisée dans notre protocole expérimental pour l'élaboration respective des nanocomposites Elium acrylique/ montmorillonite et des composites fibres de verre/Elium acrylique modifiés de montmorillonite. Les propriétés de la montmorillonite utilisée sont mentionnées dans le Tableau 2-2.

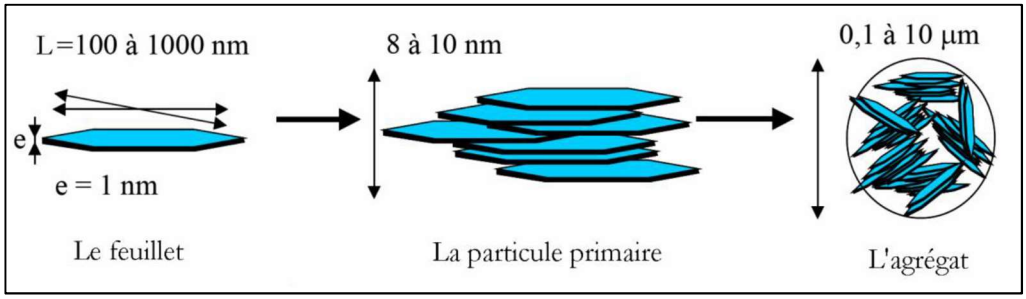


Figure 2-2: Structuration de la montmorillonite (MMT)

1.2.2 Nanostrength® M53

Le Nanostrength® M53 est une nouvelle famille de copolymères à blocs auto-assemblés qui ont la capacité de se solubiliser dans des résines polymères, telles que l'époxy ou l'Elium acrylique, et de se structurer sous la forme de nano-domaines [164, 166]. Lorsque la résine polymère est compatible avec l'un des blocs du Nanostrength après le mélange, il en résulte un composite avec les caractéristiques suivantes : une bonne résistance aux chocs, une légère diminution de la rigidité, ainsi qu'une bonne transparence optique. Généralement, les copolymères séquencés de type Nanostrength® M53 sont des copolymères tri blocs constitués de polyméthylméthacrylate-b-polybutylacrylate-b-polyméthylméthacrylate (M-A-M).
Le Nanostrength® M53 peut être incorporé dans le composite final sans augmenter la température de transition vitreuse (Tg). La structuration M-A-M est présentée sur la Figure 2-3 et les propriétés des Nanostrength® M53 sont mentionnées dans le Tableau 2-2.

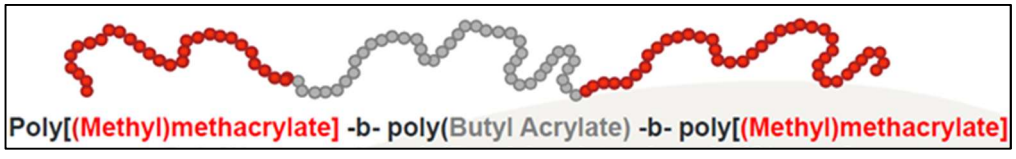


Figure 2-3: Structuration du copolymère à blocs de type Nanostrength® M53

1.2.3 Graphistrength® CW2-L A1 (MWCNTs)

Le Graphistrength® CW2-L A1 est un mélange-maître de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs), qui fait partie des différents types de Graphistrength produits par la société ARKEMA. Le Graphistength est utilisé dans l'élaboration des matériaux composites pour améliorer non seulement leur résistance mécanique mais également leurs propriétés électriques et thermiques [223]. Le Graphistrength® CW2-L A1 a été fourni sous la forme d'un mélange-maître constitué par l'association des nanotubes de carbone (MWCNTs) et d'une résine thermoplastique. Pour des raisons de confidentialité, la référence de la résine n'a pas été précisée. Selon le certificat d'analyse thermogravimétrique (ATG) de ARKEMA, la concentration massique en MWCNTs est de $4{,}5 \pm 0{,}2$ et le rapport de masse après le test d'étuve d'1 heure à 125 °C est de l'ordre de $6{,}0 \pm 0{,}2$. Les propriétés des nanotubes de carbone sont reportées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2: Propriétés des nanoparticules utilisées

Nanoparticules	**MMT**	**Nanostrength ® M53**	**(MWCNTs)**
Densité (g/cm^3)	2,83	1,1	1-1,65
Module d'Young (GPa)	280	0,1	600-1200
Coefficient de Poisson (−)	0,20	0,4	0,2-0,3
Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)	-	-	10^5-10^7
Résistivité (Ω.m)	-	-	$(5\text{-}50)10^{-8}$
Conductivité thermique ($w.m^{-1}.K^{-1}$)	-	-	3000

Les nanoparticules présentent différentes propriétés, telles que mentionnées dans le Tableau 2-2. Selon la spécificité de chaque nanoparticule et en fonction des propriétés attendues, certaines fractions massiques seront déterminées et ajoutées à la matrice Elium acrylique ainsi qu'aux tissus de fibres de verre pour l'élaboration des matériaux composites stratifiés de l'étude. Cette phase constitue la mise en œuvre de ces matériaux composites.

2. Mise en œuvre des matériaux composites

2.2 Préparation des nanocomposites

2.2.1 Mise en œuvre des nanocomposites PMMA/argile organophile

Les informations relatives à la préparation des nanocomposites PMMA/ argile organophile, proviennent des travaux de Matadi et al. [222]. D'après ces auteurs, les nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B, ont été obtenus par mélange à l'état fondu, au moyen d'un mélangeur interne de type Haake Rheomix600. Avant le mélange, le PMMA et les nanocharges cloisite 20A

(C20A) et cloisite 30B (C30B) ont été respectivement étuvées à 80 °C et 70 °C pendant 12 heures. Le PMMA et les différentes fractions massiques des cloisites ont été ensuite mélangés à 180°C pendant 10 minutes à une vitesse de rotation de 50 tr/min. Les échantillons utilisés pour l'analyse expérimentale ont été obtenus par moulage par injection à l'aide d'une machine de type Haake Minijet. Cinq fractions massiques de chaque cloisite, variant de 1 à 5 %, ont permis d'élaborer les différents nanocomposites. Les analyses microstructurales et les propriétés mécaniques de ces nanocomposites serviront dans le chapitre 3 à déterminer les propriétés effectives au moyen d'approches d'homogénéisation à champs complets. A cet effet, les désignations mentionnées dans le Tableau 2-3 seront utilisées.

Tableau 2-3: Désignations des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B

Matériau	Fraction massique de C20A ou C30B	Désignations
PMMA	1 % de C20A	PMMAC20A1
	2 % de C20A	PMMAC20A2
	3 % de C20A	PMMAC20A3
	4 % de C20A	PMMAC20A4
	5 % de C20A	PMMAC20A5
	1 % de C30B	PMMAC30B1
	2 % de C30B	PMMAC30B2
	3 % de C30B	PMMAC30B3
	4 % de C30B	PMMAC30B4
	5 % de C30B	PMMAC30B5

2.2.2 Mise en œuvre des nanocomposites Elium acrylique/Montmorillonite

Après maintes sollicitations, nous avons finalement pu acquérir de la montmorillonite naturelle au cours de la seconde moitié de la deuxième année de thèse. Afin de s'assurer de la bonne dispersion de celle-ci dans une résine Elium acrylique, nous nous sommes proposés de concevoir un nanocomposite Elium acrylique/Montmorillonite par coulée de résine. Avant le mélange, nous avons procédé à la modification de la montmorillonite naturelle par de la silane (vinyltrimethoxysilane), afin d'assurer sa bonne compatibilité avec la résine Elium acrylique. Ensuite, trois fractions massiques différentes (1, 3 et 5 %) ont été respectivement ajoutées à la résine pour la préparation de trois nanocomposites. Les étapes de la mise en œuvre par coulée de résine sont illustrées sur la Figure 2-4.

De manière détaillée, la résine Elium acrylique a tout d'abord été soumise à un dégazage par une cloche à vide pour éliminer la présence de bulles. Ensuite, la poudre de montmorillonite modifiée a été ajoutée à la résine. La solution résultante a été portée sous agitation mécanique à

350 tr/min pendant 30 min. Une fois le mélange terminé, la viscosité du mélange a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre DV2T Viscometer réglé en mode automatique à une vitesse de 100 tr/min. Le peroxyde (Perkadox CH-50x) a été enfin déversé au mélange pour 2,5 % de résine avant la coulée. Les plaques de nanocomposite obtenues ont entièrement épousé les dimensions intérieures des moules utilisés pour la coulée de résine qui sont de 235 x 235 x 5 mm^3. Un post-traitement a été effectué sur les plaques de nanocomposite à 65 °C pendant 8h pour s'assurer de leur bonne cuisson. Les informations sur le mélange et la viscosité sont consignées dans le Tableau 2-4.

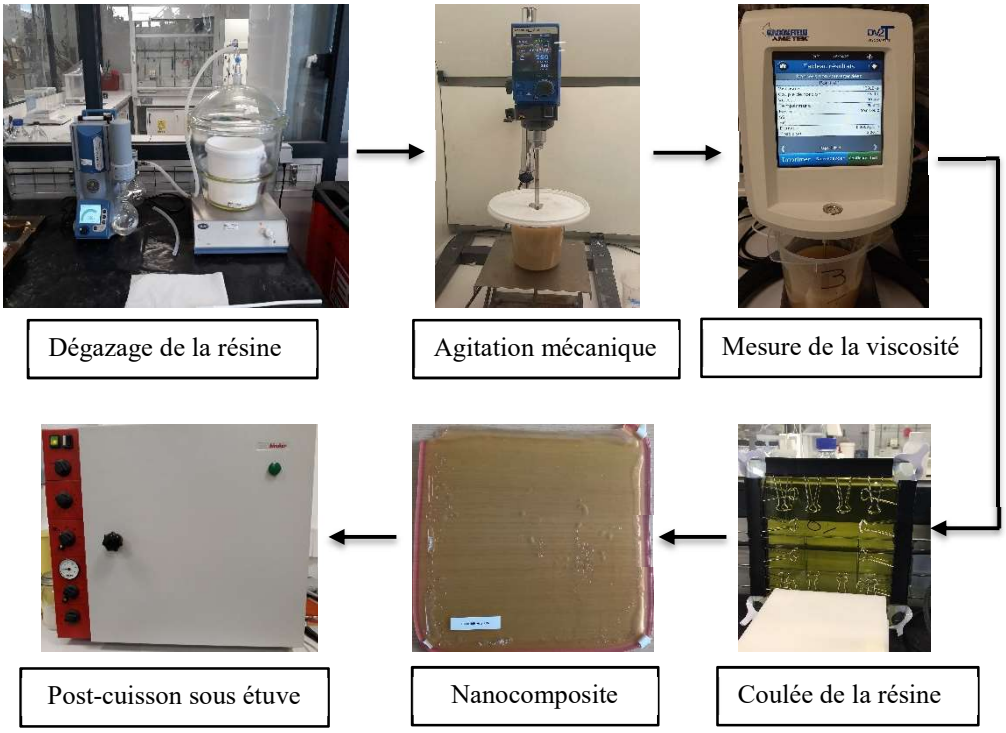


Figure 2-4: Mise en œuvre des nanocomposites par coulée de résine

Tableau 2-4: Informations sur le mélange Elium acrylique/Montmorillonite

Matrice	Fraction massique de MMT (%)	Désignation	Viscosité (cP)
Elium E150	-	E150	110,0
	1 %	E150MMT1	127,2
	3 %	E150MMT3	139,2
	5 %	E150MMT5	148,5

D'après les informations provenant du Tableau 2-4, la viscosité du mélange augmente de manière linéaire avec la fraction massique de montmorillonite. Les teintes des plaques obtenues (Figure 2-5) témoignent à premières vues, d'une dispersion assez homogène de la montmorillonite dans la matrice Elium acrylique.

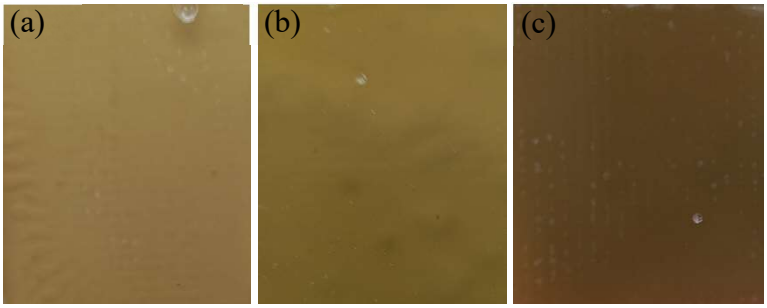


Figure 2-5: Teintes des nanocomposites en fonction de la fraction massique de montmorillonite, (a) E150MMT1, (b) E150MMT3 et (c) E150MMT5.

2.3 Préparation des composites stratifiés

Le procédé d'infusion sous vide a été utilisé pour l'obtention des composites stratifiés contenant les nanoparticules. Les plaques de composites stratifiés ont été élaborées par nos soins sur la plateforme **COMPOSITES** de l'IRT M2P, à Porcelette. La table de travail dispose d'une surface utile de 2,25 m^2, ce qui permet d'obtenir des plaques composites d'environ 1,5 m^2. La technique d'infusion simultanée de quatre plaques composites a été la plus utilisée et cette technique est illustrée par la Figure 2-6. L'étape de préparation des composites stratifiés s'est déroulée en trois phases.

Dans la première phase, la table de travail a été nettoyée par un traitement démoulant pour rendre la surface propre et lisse et boucher les éventuels micropores engendrés lors de précédentes mises en œuvre. Le traitement démoulant est assuré par les produits tels que le bouche pores et le sirex, et il contribue également au démoulage facile du matériau composite. Les tissus de fibres de verre, préalablement traités et découpés, sont ajustés et disposés par lot de 4 plis. L'ensemble des tissus est ensuite recouvert d'un film de démoulage et d'une grille drainante. Le film de démoulage permet d'assurer le démoulage du matériau composite après polymérisation et contribue également au pelage de celui-ci. Quant à la grille drainante, elle sert à diffuser la résine sur toute la largeur de la plaque tout en évacuant les bulles d'air par-dessus des tissus. Une autre grille appelée grille d'infusion (le *Valtrak*) est posée par-dessus de la grille drainante et permet l'amorçage et la diffusion de la résine sur toute la largeur de la grille drainante. Sur le *Valtrak*, la buse d'injection de la résine est posée au milieu des plans médians des 4 lots de tissus. Afin d'éviter la remontée de la résine vers la pompe à vide au cours de l'infusion, un dispositif de freinage (frein) est positionné en bout de plaque dans le sens de diffusion de la résine. Ce dispositif est composé d'une grille emprisonnée dans un tissu imperméable à la résine. Les buses d'aspiration d'air sont insérées minutieusement à l'intérieur du frein laissant apparaitre les embouts. Une bâche recouvrant

l'ensemble de la surface de travail permet de créer au final une enceinte fermée dont l'étanchéité est assurée par une colle appelée mastic.

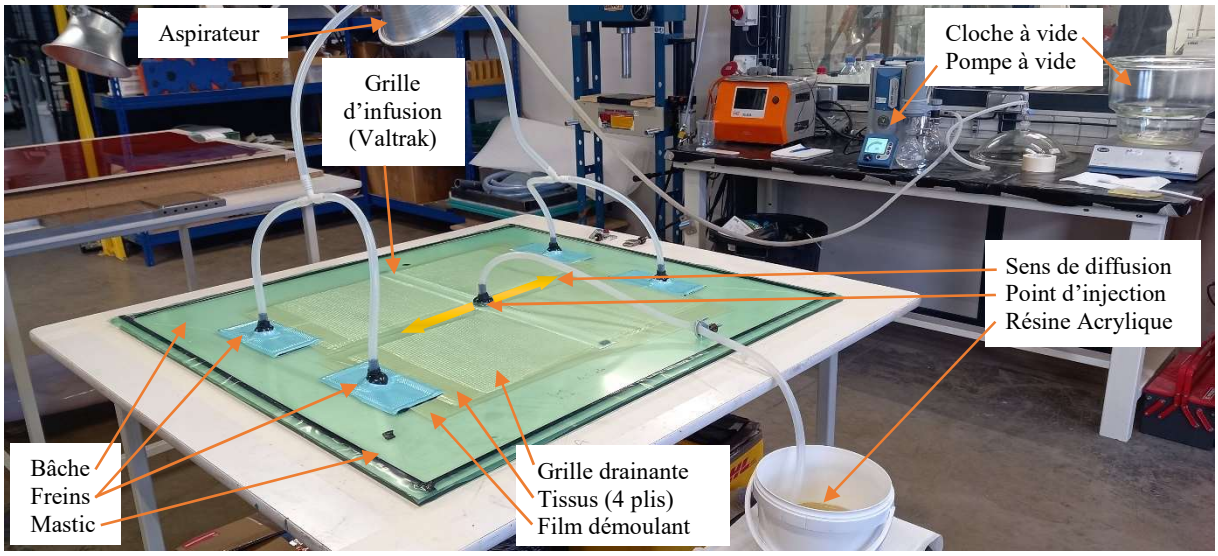


Figure 2-6: Procédé d'infusion sous vide simultanée de 4 plaques composites

La deuxième phase consiste à créer le vide dans l'enceinte fermée en utilisant une pompe à vide. Pour cela, il faut s'assurer que la dépression dans l'enceinte fermée atteigne une valeur de l'ordre de 4 à 5 mbar. Pour s'assurer de la bonne étanchéité de l'enceinte fermée, un test de reprise d'air est réalisé. Ce test consiste à fermer le tuyau d'aspiration de la pompe à vide et à observer la remontée de pression dans l'enceinte fermée. La reprise de la pression ne devrait pas excéder 15 mbar en 10 min pour une bonne étanchéité.

La troisième phase consiste à préparer la résine pour l'infusion. La résine est d'abord dégazée à 250 tr/min sous une pression de 450 mbar pendant 15 mn en utilisant une cloche à vide. Par la suite, les nanoparticules sont mélangées à la résine au moyen d'un mélangeur à pales. Le peroxyde qui permet de déclencher la polymérisation est ajouté au mélange. Deux types de peroxyde notamment le Perkadox CH-50x et le Butanox M50 ont été utilisés pour 2,6 PCR (pour cent de résine). L'infusion est alors réalisée sous une pression constante de 100 mbar à température ambiante (≈ 20 °C). Afin d'assurer la protection des utilisateurs pendant l'infusion, un dispositif d'aspiration est installé au-dessus de la table de travail pour aspirer les odeurs et les substances volatiles. Compte tenu de la spécificité de chaque nanoparticule, certaines techniques d'intégration de particules ont été utilisées et ces techniques sont détaillées dans ce qui suit.

2.3.1 Mise en œuvre des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés MMT

2.3.1.1 Mise en œuvre par infusion du mélange Elium acrylique/MMT

Comme précisé précédemment, la MMT naturelle est un matériau hydrophobe, elle est donc de ce fait incompatible avec de nombreuses résines polymères. La modification de la MMT avec le vinyltrimethoxysilane a permis d'améliorer sa miscibilité dans la résine Elium Acrylique E150. Sur cette base, nous avons entrepris, dans une première approche, d'infuser les tissus de fibres de verre par le mélange Elium acrylique/MMT. A cet effet, un tissu de fibres de verre (taffetas 2) a été utilisé comme renfort principal. Pour la fraction massique la plus faible en MMT (1 %), les particules de MMT ont été retenues dans la grille d'infusion telle qu'indiquée sur la Figure 2-7. Ce phénomène est probablement engendré par la tortuosité du dispositif de drainage (grille d'infusion) de la résine qui a pour effet de piéger les particules élémentaires et les agrégats de MMT. Après démoulage, les plaques obtenues présentaient une teinte assez proche de celle des composites stratifiés fibres de verre/ Elium acrylique non modifié. Cette observation nous a donc amené à privilégier le procédé d'imprégnation manuelle, proche de ce qui se fait dans le cas du procédé de moulage au contact (hand layup) [119, 120].

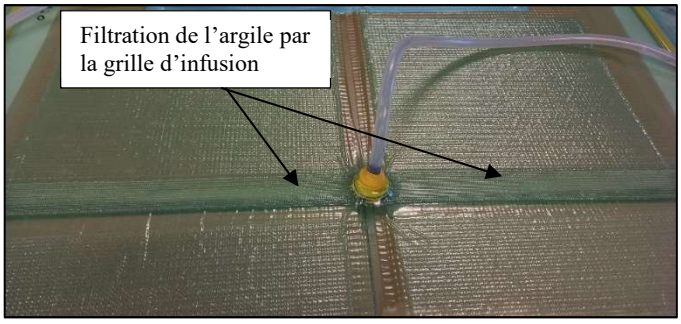


Figure 2-7: Présence de montmorillonite (MMT) piégée dans la grille d'infusion

2.3.1.2 Mise en œuvre par imprégnation manuelle des tissus de verre

L'application manuelle du mélange Elium acrylique/MMT sur les tissus de fibres de verre peut avoir une incidence sur les propriétés de l'Elium acrylique. Nous avons par exemple observé que le mélange devenait très visqueux, ce qui rendait l'application de ce mélange très difficile. D'après les ingénieurs d'ARKEMA, ce phénomène proviendrait de la transformation de l'Elium acrylique en PMMA lorsque le mélange reste longtemps exposé à l'air libre. Pour cette raison, le méthacrylate de Méthyle (MMA) qui est le monomère de l'Elium acrylique a été utilisé pour la préparation de trois mélanges maîtres, comme l'ont fait Ismail et al. [113]. Un soin particulier a été pris pour aboutir à des concentrations massiques en MMT respectives de 1, 3 et 5 % dans les composites stratifiés. Pour arriver à cette fin, le MMA modifié MMT a été dilué dans la résine

Elium en utilisant la relation de dilution qui lie un soluté (MMA modifié MMT) à un solvant (Elium acrylique). Si on considère une concentration massique Cm_1 du soluté (MMA modifié MMT) et une concentration massique en soluté dilué (Cm_2), la relation de dilution peut être définie par :

$$Cm_1 \times V_1 = Cm_2 \times V_2 \tag{2-1}$$

où, V_1 représente le volume de soluté dilué dans le volume V_2 du solvant. Les deux volumes V_1 et V_2 sont donc des inconnus à déterminer. Le volume V_2 , qui est celui de l'Elium acrylique dans le composite final après polymérisation, peut être déterminé par l'expression suivante :

$$V_2 = \frac{m_e}{\rho_e} \tag{2-2}$$

où m_e et ρ_e représentent respectivement la masse et la masse volumique de l'Elium acrylique. La masse volumique de l'Elium E150 après polymérisation est de 1,18 *g/cm³*. La masse de l'Elium acrylique (m_e) peut être déterminée sur la base de la fraction volumique f_f des fibres de verre du composite stratifié obtenu par infusion qui vaut 55 % [20]. En négligeant les porosités dans le composite final, on peut alors écrire :

$$f_f = \frac{V_f}{V_f + V_2} \tag{2-3}$$

avec V_f le volume des fibres dans le composite stratifié. Le volume V_f peut être déterminé par le rapport de la masse m_f et de la masse volumique ρ_f des fibres tel que :

$$V_f = \frac{m_f}{\rho_f} \tag{2-4}$$

En utilisant les relations (2-2) et (2-4) dans (2-3), la fraction volumique f_f prend la forme suivante :

$$f_f = \frac{m_f \times \rho_e}{m_f \times \rho_e + m_e \times \rho_f} \tag{2-5}$$

Finalement, la masse m_e de la résine est déterminée par l'expression (2-6) suivante :

$$m_e = \frac{m_f \times \rho_e}{\rho_f}\left[\frac{1}{f_f} - 1\right] \tag{2-6}$$

Dans l'équation (2-6), la masse m_f est en fait la masse des quatre plis des tissus de verre (taffetas 2) après les avoir découpés en dimensions de 390 × 390 mm^2. Une fois la masse m_e calculée, les volumes V_2 et V_1 sont ensuite déterminés par les relations (2-2) et (1) en fonction de la fraction massique de MMT souhaitée dans le composite stratifié final. Le caractère volatile du MMA a été par exemple pris en compte dans la préparation des mélanges-maîtres, ce qui a permis de définir une quantité initiale d'environ 750 g par concentration.

Il a également été question de privilégier la masse du mélange-maître à répartir sur chaque pli par rapport au volume déterminé par calcul, compte tenue de certaines imprécisions de lecture sur les béchers. Les quantités de chaque produit sont reportées dans le Tableau 2-5 et les teintes des mélanges-maîtres obtenues pour chaque concentration en MMT sont présentées sur la Figure 2-8.

Tableau 2-5: Détermination du volume du mélange maître (MMA/MMT)

N° du pli	Masse du pli (g)	Masse résine (g)	Volume résine (ml)	Volume de MMT à 1 % (ml)	Volume de MMT à 3% (ml)	Volume de MMT à 5 % (ml)
1	452,60	170,69	144,65	144,65		
2	476,06	179,54	152,15	152,15		
3	470,63	177,49	150,41	150,41		
4	468,71	176,76	149,80	149,80		
1	468,70	176,76	149,80		149,80	
2	464,80	175,29	148,55		148,55	
3	442,90	167,03	141,55		141,55	
4	473,40	178,53	151,30		151,30	
1	463,77	174,90	148,22			148,22
2	469,40	177,03	150,02			150,02
3	473,40	178,53	151,30			151,30
4	484,16	182,59	154,74			154,74

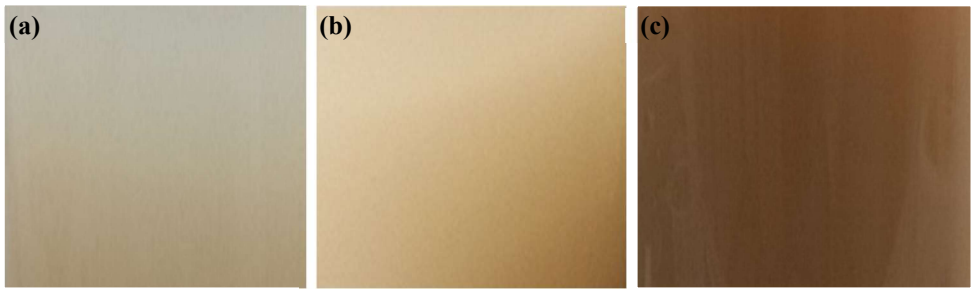


Figure 2-8: Teintes des différents mélanges maîtres MMA/MMT obtenues pour chaque fraction massique de MMT, (a) 1 %, (b) 3% et (c) 5%

La mise en œuvre par imprégnation des tissus de verre est présentée sur la Figure 2-9. Elle consiste d'abord à imprégner les tissus de verre avec le mélange-maître, à l'aide d'un pinceau en plastique. Les tissus imprégnés ont été ensuite étuvés à 70 °C pendant 8h avant l'implémentation de la procédure d'infusion sous vide, de la résine Elium acrylique non-chargée, à température ambiante.

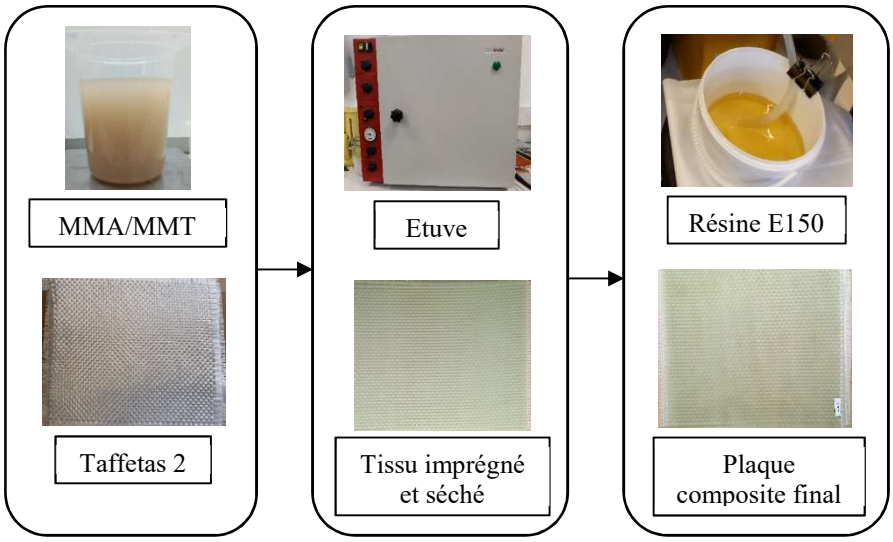


Figure 2-9: Mise en œuvre des composites par imprégnation de tissus de fibres de verre

Les dimensions des plaques composites stratifiés obtenues étaient de 390 × 390 × 2,3 mm^3 et leurs désignations sont mentionnées dans le Tableau 2-6. A vue d'œil, les plaques composites montrent le même aspect mais la variation de la densité des mélanges-maîtres pourrait agir sur la diffusion de la résine comme reportée dans la littérature [20,100]. Pour nous assurer de la qualité de l'infusion, nous avons donc procédé à un test de diffusion.

Tableau 2-6: Désignation des composites stratifiés en fonction de la fraction massique de montmorillonite

Matrice	Concentration en MMT (%)	Désignation
E150	-	E150T2/GF
	1 %	E150MMT1/GF
	3 %	E150MMT3/GF
	5 %	E150MMT5/GF

La Figure 2-10 présente le test de diffusion pour la mise en œuvre du composite sans nanoparticules. Suivant le sens d'infusion, les relevés ont été fait sur une distance de 330 mm des tissus tous les 10 s. On observe en effet deux niveaux de diffusion à partir du niveau de référence et cela corrobore avec le profil observé sur la Figure 1-11. Le premier niveau de diffusion se situe au niveau de la grille drainante et évolue plus vite que le deuxième. Il met en évidence l'évacuation des bulles d'air résiduelles contenues à la fois dans la résine et les plis. Le deuxième niveau de diffusion couvre les quatre plis de tissus. Il constitue de ce fait, le niveau réel de diffusion de la résine qui a donc été considérée.

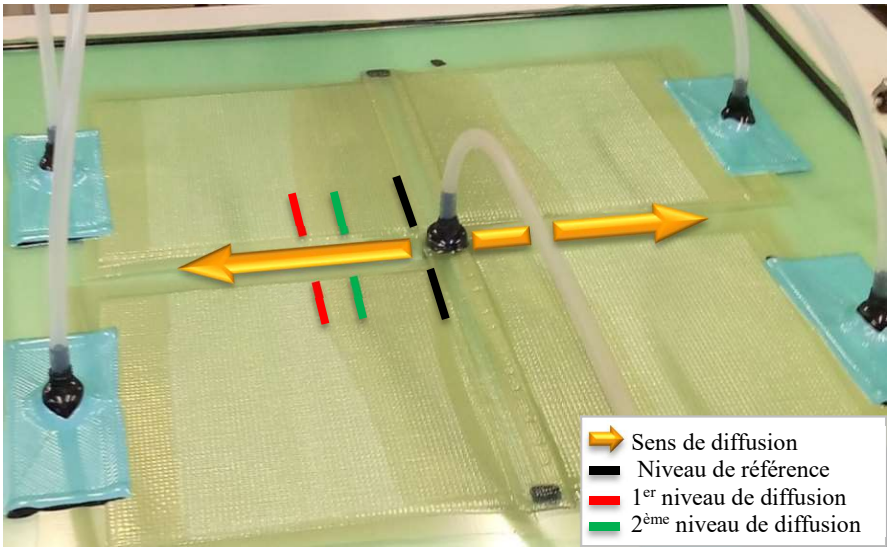


Figure 2-10: Illustration du test de diffusion de la résine Elium dans les tissus de fibres de verre

Les tests de diffusion réalisés lors de l'infusion des tissus imprégnés montrent que la présence de MMT induit une légère résistance à la diffusion de la résine (Figure 2-11). Cette observation concerne une distance parcourue d'environ 200 mm en 30 s où les écarts sont constants. Au-delà de 200 mm et à partir de 40 s, un état d'équilibre est créé dans les 4 plaques et la vitesse de diffusion diminue progressivement jusqu'à l'infusion complète du composite. Cette résistance à la diffusion ne change que très légèrement avec la concentration en MMT mais elle demeure significative en comparaison au composite sans MMT. C'est ce qui pourrait expliquer le fait que certains auteurs privilégient le procédé Hand layup par l'imprégnation des fibres de la résine modifiée [119,120].

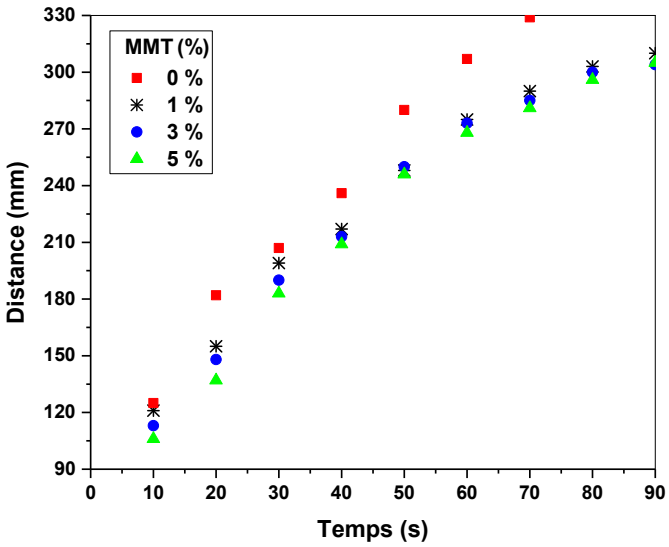


Figure 2-11: Diffusion de la résine dans les plis imprégnés de MMT

2.3.2 Mise en œuvre des composites stratifiés renforcés par des Nanostrength® M53

Le principe d'infusion sous vide décrite précédemment (Figure 2-6) a aussi été utilisé pour l'élaboration des composites contenant des Nanosthength®M53 (NS). Un tissu de fibres de verre (taffetas 1) a été utilisé comme renfort principal. Dans la deuxième phase de l'infusion et après avoir dégazé la résine, les Nanosthength®M53 (qui se présentent sous forme de poudre) ont été ajouté à la résine. Le produit obtenu a été ensuite mélangé grâce à un mélangeur à pâles pendant 1h. Trois fractions massiques de NS (5, 10 et 15 %) ont été utilisées. Il convient de signifier que l'infusion des composites à une fraction massique de 10 % et plus n'a pas été aisée à cause de la viscosité du mélange obtenu. Une résistance à la diffusion de la résine chargée au travers des fibres de verre a été observée et par conséquent, les plaques composites qui devraient être chargées de 15 % de Nanostrength® M53 n'ont pas été entièrement infusées. Ces mêmes observations ont été faite par Kinvi-Dossou [20] qui a mis en œuvre des composites hybrides similaires. Les dimensions des plaques composites stratifiés obtenues étaient de $420 \times 420 \times 1{,}9\ mm^3$ et les désignations des matériaux composites sont reportées dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7: Désignation des composites stratifiés fibres de verre/Elium E150 modifiés de Nanostrength® M53

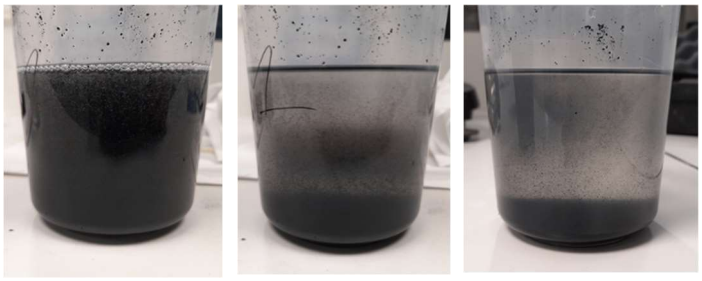
Résine	**Fraction massique de Nanostrength® M53 (%)**	**Désignation du composite**
E150	-	E150T1/GF
	5 %	E150NS5/GF
	10 %	E150NS10/GF
	15 %	E150NS15/GF

2.3.3 Mise en œuvre des composites stratifiés contenant des nanotubes de carbone (MWCNTs)

2.3.3.1 Mise en œuvre par infusion du mélange E150/MWCNTs

L'utilisation des nanotubes de carbone est très délicate et requiert des dispositions particulières de sécurité [94]. Les premières investigations ont porté sur les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs), provenant de la Société *Cheap Tubes Inc, 3992Rte 121 E #3 cambridgeport, VT 05141*. Ces nanotubes de carbones de densité $2{,}1 g/cm^3$ ont été livrés sous forme de poudre. Un test de solubilité dans la résine Elium E150 a tout d'abord été réalisé pour une fraction massique de 0,5 %, afin de suivre l'évolution du phénomène de décantation.

La Figure 2-12 montre la décantation rapide des nanotubes de carbone qui est certainement due à leur densité. Malgré les solutions préconisées du fabricant par l'ajout d'additifs (Sel d'alkylammonium de copolymères) référencé BYK-9076 qui permettrait d'améliorer la dispersion des nanotubes de carbone dans la résine, la décantation rapide est restée la même.



T= 0 min T= 10 min T= 20 min

Figure 2-12: Test de solubilité des nanotubes de carbone (MWCNTs) dans la résine Elium E150 pour une fraction massique de 0,5 %.

Dans un second temps, le procédé CRTM a été utilisé pour la mise en œuvre des composites stratifiés par injection directe de la résine chargée en nanotubes de carbone dans les tissus de fibres de verre. L'observation des plaques obtenues (Figure 2-13), témoigne d'une mauvaise dispersion des nanotubes de carbone dans le composite. Ce phénomène est conjointement engendré par la non maitrise du phénomène de décantation et l'obstruction des nanotubes de carbone par le grillage formé par l'empilement des tissus de fibres de verre. L'utilisation du procédé d'infusion sous vide a également conduit à une mauvaise dispersion des nanotubes de carbone, du fait que les nanotubes de carbone se sont retrouvés piégés dans la grille de drainage de la résine d'infusion, tout comme dans le cas des MMT (Figure 2-7).

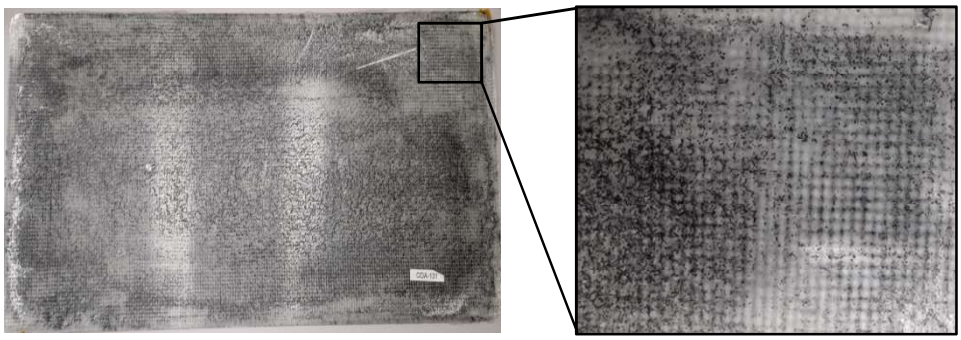


Figure 2-13: Plaques composites stratifiés contenant des MWCNTs obtenues au C-RTM

Tenant compte de ces différentes contraintes rencontrées, nous nous sommes proposés d'utiliser un mélange-maître contenant des nanotubes de carbone multi-parois, vendu sous le nom

commercial de Graphistrength® CW2-L A1. La densité du mélange-maître vaut 1,1g/cm^3 et la teneur en MWCNTs est d'environ 4,5 ± 0,2 %. Les nanotubes de carbone sont dispersés dans une résine dont les propriétés seraient proches de celles de la résine acrylique.

Dans un troisième temps, nous avons procédé à une coulée de résine (Elium acrylique + 0, 2 % de Graphistrength® CW2-L A1). La Figure 2-14 présente la microstructure obtenue qui à vue d'œil n'est pas homogène. La décantation des nanotubes a été observée avant la polymérisation, ce qui a conduit à la formation d'agrégats par endroit. Dans ces conditions, le procédé d'infusion de la résine chargée de Graphistrength® CW2-L A1 conduirait probablement à la filtration des MWCNTs, telle qu'observée sur la Figure 2-13. Finalement, la solution d'imprégnation manuelle de tissus de verre suivit de l'infusion de résine a été retenue. Cette démarche est proche de celle utilisée par Wang et al. [161] .



Figure 2-14: Plaque de résine Elium acrylique contenant 0,2 % de Graphistrength® CW2-L A1

2.3.3.2 Mise en œuvre par imprégnation manuelle des tissus de verre

La solution par imprégnation de tissu de verre est en fait la même que celle utilisée dans le cas des MMT pour laquelle, les équations de dilution d'un soluté (MMA/MMT) par un solvant (Elium E150) ont été utilisées. En utilisant rigoureusement les mêmes équations avec le Graphistrength® CW2-L A1 comme soluté, on est parvenu à déterminer les quantités nécessaires du mélange-maître pour chaque fraction massique de MWCNTs souhaitée. Ainsi, huit fractions massiques de MWCNTs (de 0,5 à 4 %) ont-elles été considérées. Les informations relatives à cette démarche sont reportées dans le Tableau 2-8. Les masses du Graphistrength® CW2-L A1 (Tableau 2-8) ont été divisées par 8 pour chaque face de tissus taffetas 2 de dimensions 420 × 360 mm^2.

Tableau 2-8: Détermination du volume de Graphistrength® CW2-L A1(MWCNTs)

Fraction massique de MWCNTs (%)	**0**	**0,5**	**1,0**	**1,5**	**2,0**	**2,5**	**3,0**	**3,5**	**4,0**
Masse des 4 plis (g)	448,5	448,8	451,1	452,9	454,3	455,5	458,5	460,1	464,6
Masse de résine E150 (g)	169,1	169,3	170,1	170,8	171,3	171,8	172,9	173,5	175,2
Volume de résine E150 (ml)	143,3	143,4	144,2	144,7	145,2	145,6	146,5	147,0	148,5
Volume de Graphistrength ® CW2-L A1 (ml)	-	16,7	33,5	50,5	67,5	84,6	102,2	119,7	138,1
Masse de Graphistrength® CW2-L A1 (g)	-	18,4	36,8	55,5	74,3	93,1	112,4	131,7	151,9

La répartition du Graphistrength® CW2-L A1 à la main n'a pas été une tâche aisée, surtout pour les fractions massiques comprises entre 0,5 et 2 %. En effet, le volume réduit du mélange-maître et le motif du tissu taffetas ont constitué les principales difficultés à l'imprégnation des tissus de fibres de verre, contrairement au cas du mélange-maître MMA/MMT. Toutefois, l'imprégnation a été facilitée par l'augmentation du volume du mélange-maître à partir d'une fraction massique de 2,5 %. La Figure 2-15 présente les teintes obtenues après imprégnation des tissus de fibres de verre. Les tissus étant de même dimension, plus la fraction massique du mélange-maître augmente, plus le tissu noirci. La répartition du mélange-maître semble être moins homogène jusqu'à une fraction massique de 2 % et cela proviendrait en grande partie de la difficulté évoquée ci-dessus. Au-delà de 2 % en MWCNTs, une amélioration de la répartition est nettement visible.

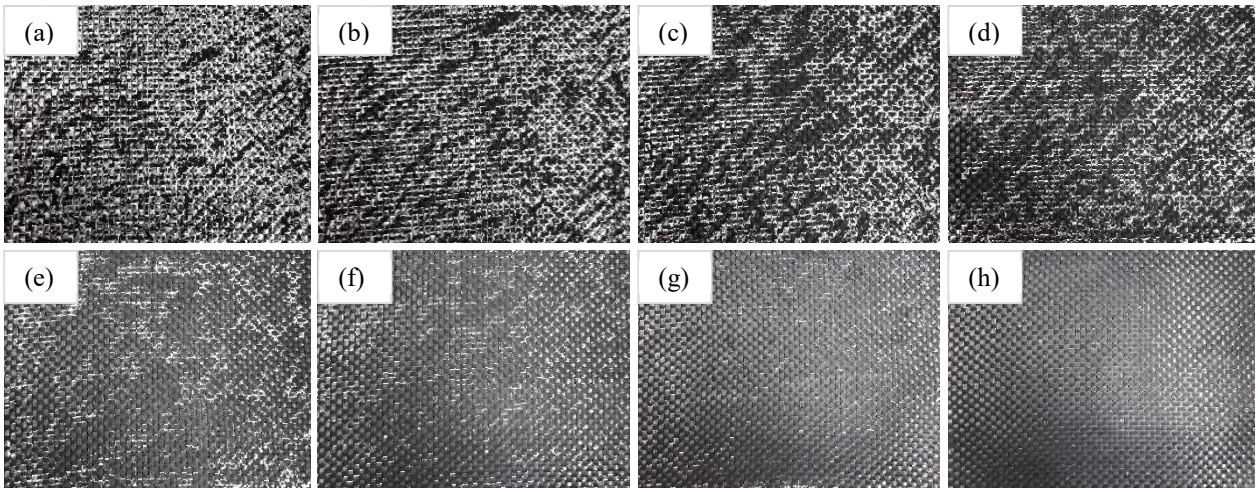


Figure 2-15: Teintes obtenues en fonction de la fraction massique de Graphistrength® CW2-L A1, (a) 0, 5 %, (b) 1%, (c) 1,5 %, (d) 2 %, (e) 2,5 %, (f) 3 %, (g) 3,5 % et (h) 4 %.

Les premières plaques composites produites n'ont pas donné satisfaction du fait qu'elles n'ont pas totalement polymérisé (Figure 2-16a, b). Il a été constaté en effet, une polymérisation partielle du composite avec l'augmentation de la fraction massique de MWCNTs sur les tissus et la présence de porosités dans certaines zones. Cette situation a suscité une réflexion sur le processus de polymérisation de la résine Elium E150 en présence des MWCNTs. Par la même occasion, le premier peroxyde utilisé, le Perkadox CH-50X (peroxyde contenant 50 % dibenzoylperoxide), a été aussi analysé.

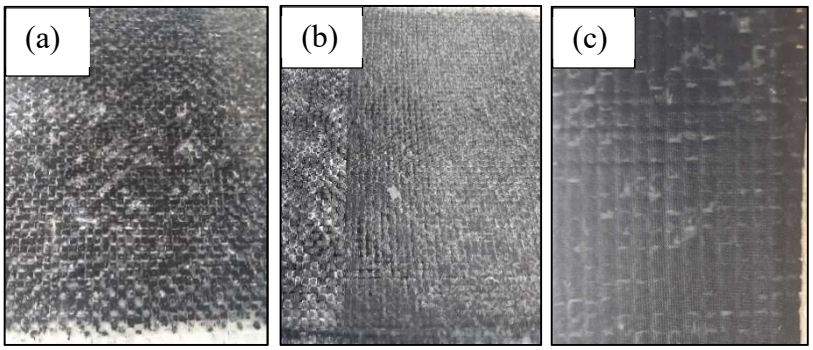


Figure 2-16: Plaques de composites stratifiés après la mise en œuvre par infusion sous vide, (a, b) fibres de verre/ E150 et (c) fibres de verre/ E151

En général, le processus de polymérisation commence par l'introduction d'un initiateur radical (le peroxyde) qui initie la formation de radicaux libres R*. L'Elium acrylique fait partie des polymères acryliques thermoplastiques dont les propriétés sont proches de celles PMMA, et pour tous ces polymères, une réaction exothermique se produit en présence d'un initiateur de polymérisation à base de peroxyde, initiant ainsi la polymérisation radicale. La Figure 2-17 illustre le processus de polymérisation radicale avec l'initiateur de peroxyde du méthacrylate de méthyle (MMA) qui est le monomère de l'Elium acrylique, telle que reportée par Bel [224].

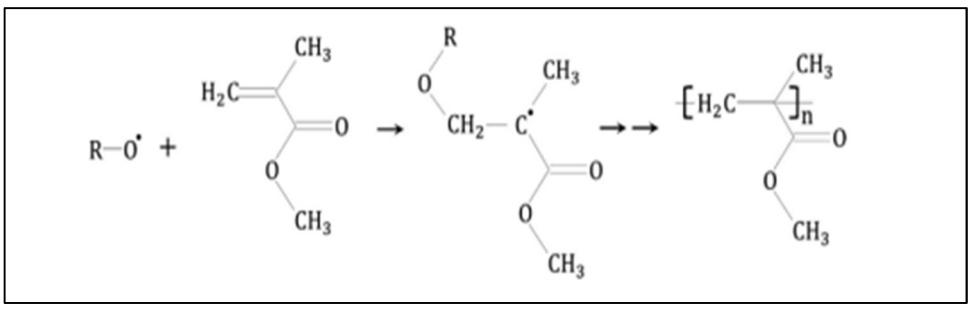


Figure 2-17: Processus de polymérisation radicale libre du monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) au poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) avec l'initiateur de peroxyde

La polymérisation radicale des polymères thermoplastiques peut être inhibée par la présence de nanotubes de carbones (CNTs) et les observations faites par Zhijie Jia et al. [225] peuvent en constituer un exemple. Les essais mécaniques réalisés par ces auteurs sur les composites à matrice PMMA modifiée CNTs ont montré une baisse de la contrainte maximale d'environ 50 %. Alors que dans certains cas [67, 100, 226], les CNTs devraient plutôt améliorer les propriétés des composites. En effet, leurs analyses ont montré que les CNTs ont subi une rupture aux points critiques de courbure, ce qui aurait occasionné des liaisons π pendant la réaction de polymérisation. Une faible liaison chimique peut causer une faible adhésion interfaciale entre la matrice PMMA et les CNTs et donc une grande probabilité de baisse des propriétés mécaniques [27, 28], telle que ces mêmes auteurs l'on observé. Du fait de la polymérisation partielle des plaques composites et les porosités observées (Figure 2-16a, b), la matrice ne pourrait pas assurer pleinement le transfert des contraintes vers les fibres et cela conduirait probablement à la perte des propriétés mécaniques attendues [12, 124].

Pour remédier donc à cette situation, l'alternative proposée par les ingénieurs d'Arkema a été de modifier la résine Elium E150 par l'ajout d'additifs (sels métalliques, etc.) et d'utiliser le Butanox M-50 (un peroxyde de méthyléthylcétone organique) au lieu du Perkadox CH-50X. Cette formulation a permis finalement d'obtenir une meilleure polymérisation des plaques composites (Figure 2-16c, Figure A-1a et Figure A-2 en Annexe 1). La résine Elium E150 modifiée de sels métalliques est connue chez Arkema sous la désignation E151 O/SA. Toutefois, la forme contractée E151 sera adoptée pour la suite de notre étude. Les épaisseurs des plaques composites obtenues ont été comprises entre 2,3 et 2,4 mm. Les désignations des composites stratifiés sont présentées dans le Tableau 2-9.

Tableau 2-9: Désignation des composites stratifiés contenant des MWCNTs.

Matrice	MWCNTs (%)	Désignation du composite
Elium E151	-	E151T2/GF
	0,5 %	E151MWCNT0,5/GF
	1,0 %	E151MWCNT1/GF
	1,5 %	E151MWCNT1,5/GF
	2,0 %	E151MWCNT2/GF
	2,5 %	E151MWCNT2,5/GF
	3,0 %	E151MWCNT3/GF
	3,5 %	E151MWCNT3,5/GF
	4,0 %	E151MWCNT4/GF

Tenant compte des différentes teintes obtenues après l'imprégnation des tissus de fibres de verre (Figure 2-15), un test de diffusion de la résine Elium acrylique a été réalisé lors de l'infusion des matériaux composites. Le test a été conduit tel que présenté sur la Figure 2-10 . L'objectif était de vérifier la résistance qu'opposerait les nanotubes de carbone à la diffusion de la résine. Certains détails sont reportés sur la Figure A-1b en Annexe 1. Globalement, la vitesse de diffusion de la résine est plus élevée dans l'intervalle de 10 à 20 s, comme affichée sur la Figure 2-18. Cependant, une chute de cette vitesse est observée entre 30 s et 40 s pour tous les matériaux composites stratifiés. Puisque l'infusion est réalisée avec un seul point d'injection, cette chute de vitesse pourrait donc provenir d'un état d'équilibre dynamique entre les quatre plaques infusées simultanément (Figure 2-11). Une légère remontée de la vitesse de diffusion est également observée à partir de 50 s. Au fur et à mesure que la résine diffuse dans les tissus, la distance parcourue augmente, mais, la vitesse diminue et les écarts observés entre chaque fraction massique de MWCNTs semblent être quasi-constants. Le fait d'avoir des écarts presque constants viendrait du fait que chaque test de diffusion concernait quatre plaques de même teneur en MWCNTs. Quant à la diminution de la vitesse de diffusion, elle est certainement due à la présence des MWCNTs qui opposent une certaine résistance à l'infusion de la résine Elium acrylique E151. Pour une distance de 240 mm, la diffusion de la résine semble être la même en présence des MMT (Figure 2-11) et des MWCNTs mais au-delà, la présence des MMT opposerait plus de résistance en comparaison au cas des MWCNTs. Cette observation viendrait de la bonne solubilité des MMT dans le MMA qui a certainement permis une bonne mouillabilité des fibres de verre, contrairement au MWCNTs qui pourraient ne pas avoir traversés les fibres, tels qu'observés sur la Figure 2-13.

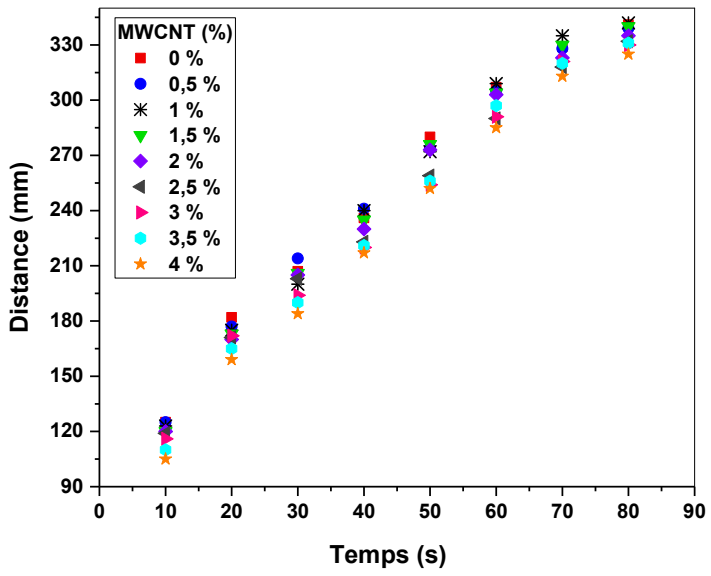


Figure 2-18: Graphe de diffusion de la résine en fonction de la fraction massique de MWCNTs

Les procédés de mise en œuvre par coulée de résine et d'infusion de résine sous vide ont permis d'obtenir respectivement les nanocomposites et les composites stratifiés en fonction des nanoparticules utilisées. Certaines déformations ont été constatées en bordures des plaques de nanocomposites et il en a été de même pour les bordures des plaques composites qui présentaient des désalignements de fibres. Des surfaces utiles ont donc été définies sur chaque plaque de composite avant de procéder à la caractérisation des microstructures des composites.

3. Caractérisation microstructurale des composites

3.1 Protocole utilisé

Après la préparation des échantillons, les analyses microstructurales ont été réalisées par la microscopie électronique à balayage (MEB), en transmission (MET) et par la microscopie à force atomique (AFM). Ces analyses portaient essentiellement sur les nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B et Elium acrylique/ MMT pour connaitre l'état de dispersion et la morphologie des nanoparticules. Dans le cas des composites stratifiés, ces mêmes analyses ont également permis de connaitre la dispersion des nanoparticules et d'obtenir les paramètres géométriques des fibres de verre et des torons. La Figure 2-19 présente les images de quelques équipements utilisés pour la caractérisation microstructurale des matériaux composites de notre étude.

Des échantillons de dimensions $100 \times 150\ mm^2$ ont été découpés au jet d'eau et certaines tailles ont été définies en fonction du type d'analyse souhaitée. Ainsi, les tailles des échantillons à utiliser au MEB étaient d'environ $10 \times 10\ mm^2$ Pour le cas du MET, les échantillons ont été obtenus par ultramicrotomie avec une lame en diamant et ils avaient une épaisseur d'environ 50 nm. Pour l'observation des copolymères et des nanotubes de carbone au MEB et en AFM, certaines opérations ont été effectuées pour la préparation des échantillons. Cette préparation consistait tout d'abord à l'enrobage des échantillons à froid avec de la résine thermoplastique (*kit Clarocit*). Cette première étape a été suivie d'un polissage mécanique en utilisant des disques abrasifs de 30 µm à 5 µm et d'un polissage ionique. Le principe du polissage ionique est de produire un faisceau d'ions accélérés entre 1 à 10 keV pour arracher des atomes de la surface. Cette technique s'applique sur la plupart des matériaux homogènes ou hétérogènes. L'élimination de l'écrouissage éventuel lié à la préparation mécanique est possible ainsi que l'oxydation superficielle éventuelle consécutive aux étapes précédentes. Finalement, le polissage ionique permet de polir les aspérités pour une meilleure netteté d'observation. Le temps moyen du polissage ionique a été d'environ 1 h. En moyenne, trois échantillons de chaque matériau composite ont été prélevés à différents endroits et ils ont été tous analysés.

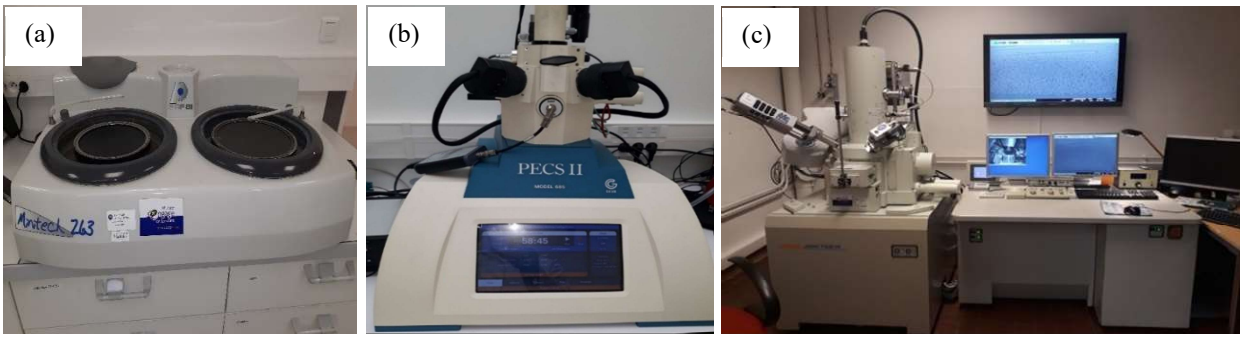


Figure 2-19: Equipements utilisés, (a) appareils de polissage mécanique (Minitech 263-Presi), (b) appareils de polissage ionique (PECS II model 695) et (c) microscope électronique à balayage JEOL JSM-7001F

3.2 Microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B

Comme indiqué au début de ce chapitre, les informations sur la microstructure des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B proviennent des travaux de la littérature [222]. Elles nous seront utiles pour la mise en place des simulations numériques pour la détermination des propriétés élastiques effectives de ces matériaux. A cet effet, il nous a donc semblé nécessaire de décrire plus finement ces résultats. Les analyses microstructurales des nanocomposites PMMA/Cloisites ont été effectuées sur des couches très minces ayant une épaisseur d'environ 50 nm. Ces sections très fines ont été découpées au moyen d'un ultramicrotome (Leica) et examinées avec un microscope électronique en transmission, MET Hitachi H7500, équipé d'une caméra numérique (Advanced Microscopy Techniques/Hamamatsu). Les coupes ultrafines ont été effectuées à différents endroits de chaque échantillon afin d'obtenir une dispersion assez représentative de la microstructure réelle du nanocomposite. La Figure 2-20 présente les microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A, pour les différentes concentrations en Cloisite. Les nanoparticules de C20A (Figure 2-20a) sont bien dispersées dans la matrice PMMA. Les nanoparticules peuvent être distinguées les unes des autres même si dans certaines zones elles sont plus concentrées. Pour la microstructure du PMMAC20A2 (Figure 2-20b), les nanoparticules semblent être alignées et orientées dans la même direction, sous forme de feuillets. Dans certaines zones de la matrice, les nanoparticules sont intercalées avec différentes tailles mais la microstructure reste globalement bien dispersée. Le même constat est fait également au niveau du PMMAC20A3 (Figure 2-20c) qui présente de longues bandes de nanoparticules avec des largeurs plus grandes. De fines tranches de nanoparticules dispersés sont également observées. Au niveau du PMMAC20A4 (Figure 2-20d), les nanoparticules sont plus visibles en raison de la fraction massique élevée. Toutefois, la zone d'observation affiche globalement des nanoparticules

dispersées. Pour le PMMAC20A5 (Figure 2-20d), la microstructure montre des nanoparticules agrégées et dispersées selon leurs tailles, avec des zones de fortes densités en nanocharge, correspondant à la présence de quelques agrégats. La Figure 2-20 montre que plus la fraction massique augmente dans la matrice, plus la microstructure devient intercalée et/ou agrégée. A faible concentration (Figure 2-20a), la microstructure est plus exfoliée et lorsque la fraction massique d'argile augmente, la morphologie consistait en la coexistence de zones exfoliées, intercalées et agrégées. Globalement, les nanoparticules de C20A sont bien dispersées pour toutes les fractions massiques.

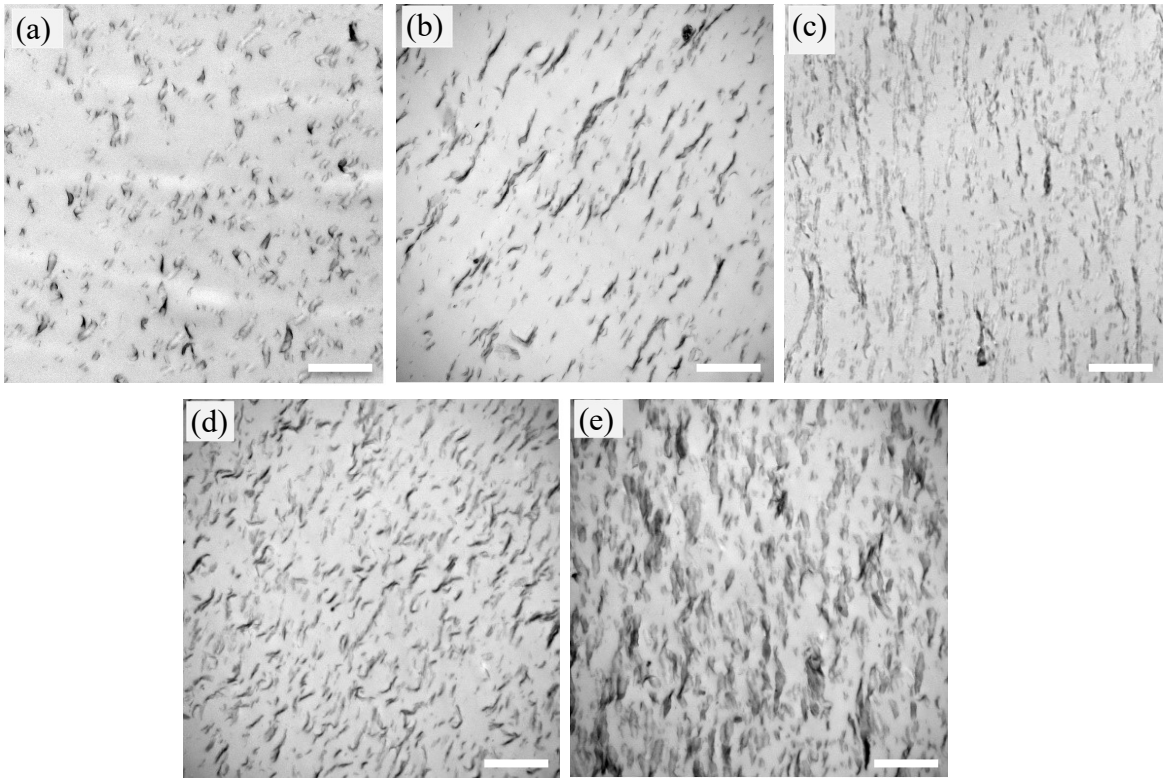


Figure 2-20: Microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisite20A (500 nm), (a) PMMAC20A1, (b) PMMAC20A2, (c) PMMAC20A3, (d) PMMAC20A4 et (e) PMMAC20A5

Cette bonne dispersion des nano-feuillets d'argile a également été observé dans le cas de l'ajout de la cloisite 30B (Figure 2-21) au PMMA. La microstructure du PMMAC30B1 (Figure 2-21a) présente une dispersion uniforme avec par endroits les traces de la découpe à la lame de diamant. Pour la Figure 2-21b qui illustre la microstructure du PMMAC30B2, les nanoparticules sont bien dispersées et exfoliées sur la zone analysée. La microstructure du PMMAC30B3 (Figure 2-21c) affiche quant-à-elle une organisation partiellement alignée avec quelques zones intercalées. Le cas du PMMAC30B4 (Figure 2-21d) montre une microstructure agrégée par endroit avec des

nanoparticules isolées et alignées. La microstructure du PMMAC30B5 présentée sur la Figure 2-21e est mieux dispersée que celle de PMMAC30B4. Toutefois, des zones agrégées peuvent être observées mais elles n'affectent pas pour autant la bonne dispersion globale des nanoparticules sur la zone analysée.

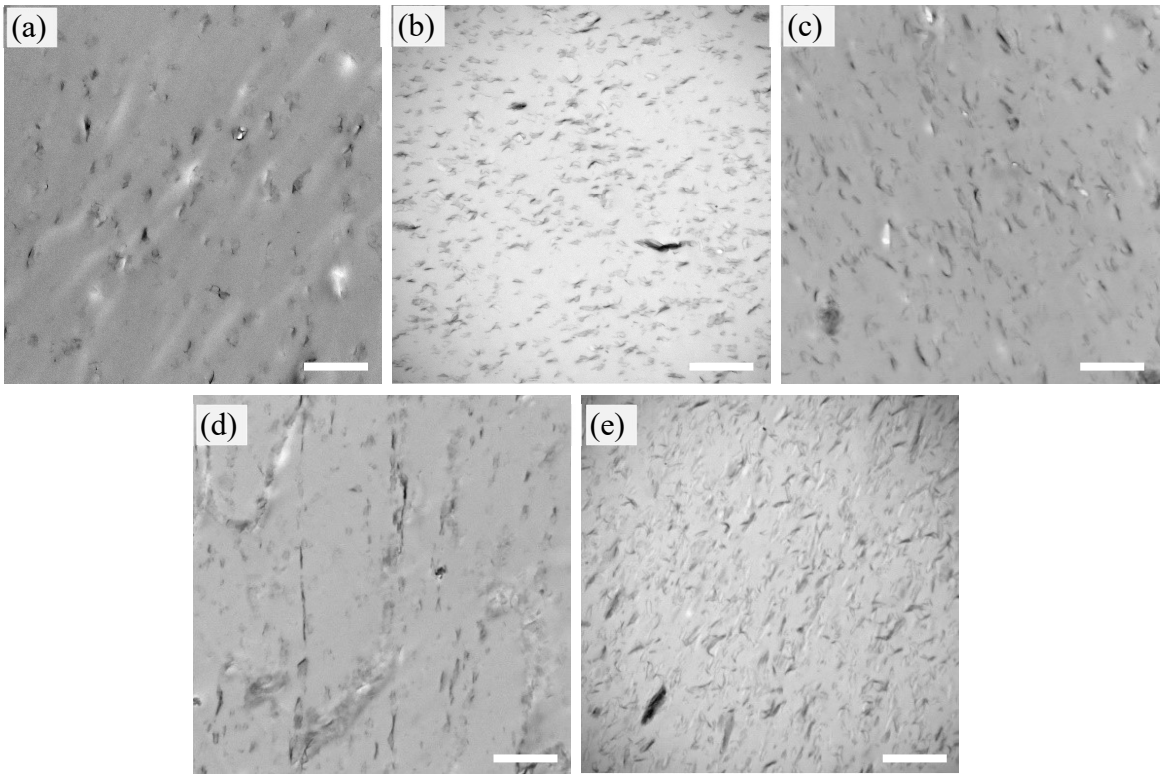


Figure 2-21: Microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisite 30B (500 nm), (a) PMMAC30B1, (b) PMMAC30B2, (c) PMMAC30B3, (d) PMMAC30B4 et (e) PMMAC30B5

Les microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisites (Figure 2-20 et Figure 2-21) montrent globalement une bonne dispersion des nanoparticules. En considérant certains travaux menés sur les matrices polymères [5, 81, 82], la bonne dispersion est due à la bonne miscibilité des nanocharges dans la matrice PMMA. Cette bonne dispersion est due à l'utilisation d'une argile modifiée par des ammoniums quaternaires [227]. Généralement, l'exfoliation ou l'intercalation dépend du type d'argile, du traitement de surface utilisé, et du type de matrice polymère utilisée [228]. Le fait que la structure partiellement exfoliée a été obtenue dans le cas de C30B et une morphologie intercalée dans le cas de C20A était probablement dû aux structures chimiques des modificateurs utilisés dans ces argiles organophiles.

3.3 Microstructures des nanocomposites Elium E150/montmorillonite (MMT)

La Figure 2-22 présente les microstructures des nanocomposites E150/MMT. A une fraction massique de 1 % en MMT (Figure 2-22a), les nano-feuillets d'argile sont dispersés de manière homogène dans la résine Elium acrylique, avec très peu d'agrégats au sein du nanocomposite. Cette bonne dispersion de la MMT témoigne d'une bonne miscibilité entre l'argile et la résine Elium acrylique et cela proviendrait du fait de la modification de cette argile par de la silane. La même observation avait déjà été faite dans le cas des polymères thermodurcissables, tels que l'époxy ou le polyester [137, 229]. Pour les fractions massiques de 3 et 5 % (Figure 2-22b, c), les photos de microscopie laissent apparaitre une coexistence d'agrégats avec des zones de bonne dispersion. Ces états de dispersion des nanoparticules dans la matrice Elium semblent différents de ceux observés dans le cas des nanocomposites PMMA/Cloisite20 A ou 30B (Figure 2-20 et Figure 2-21). Cette distinction de dispersion pourrait provenir en grande partie du type de procédé utilisé. Le cisaillement intense imposé au mélange lors d'une mise en œuvre par mélange à l'état fondu, peut facilement conduire à l'individualisation des feuillets d'argile dans le PMMA [5]. Le mélange en solution au moyen d'un dispositif mécanique équipé de pâles, que nous avons utilisé, semble insuffisant pour une excellente dispersion, notamment pour des concentrations en MMT plus élevées.

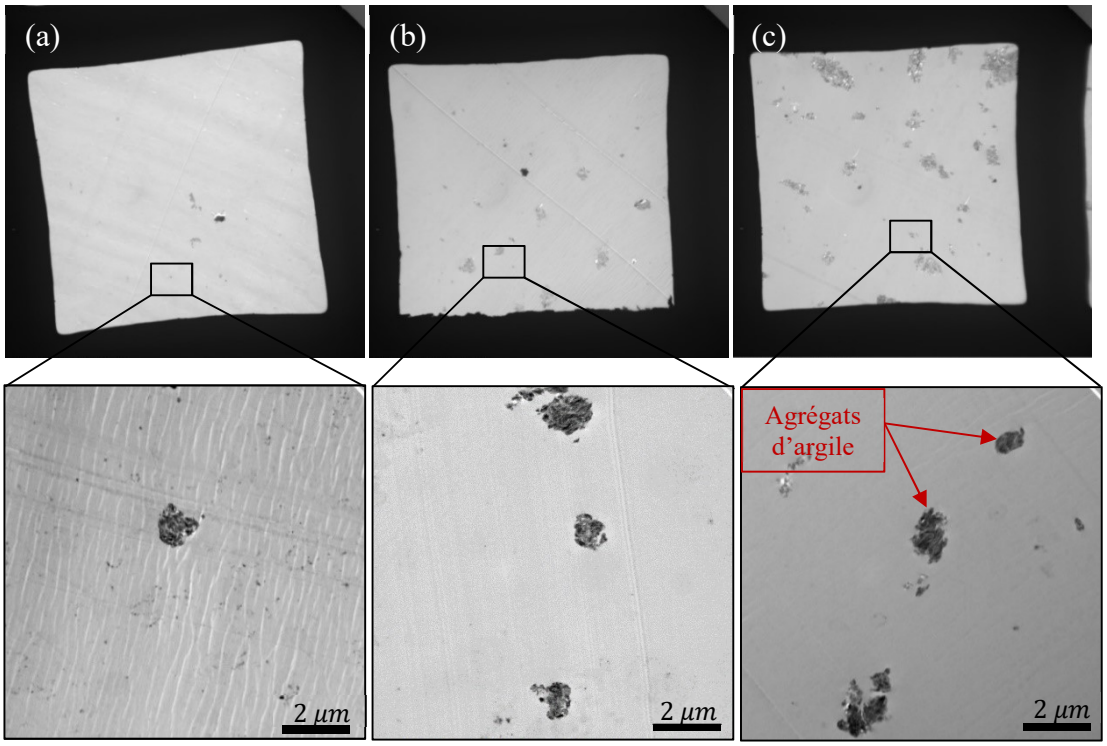


Figure 2-22: Images MET des nanocomposites Elium E150/montmorillonite, (a) microstructure E150MMT1, (b) microstructure E150MMT3 et (c) microstructure E150MMT5

3.4 Microstructures des composites stratifiés renforcés de Nanostrength®M53

3.4.1 Dispersion des torons et des fibres de verre

L'organisation des fibres et torons dans les composites stratifiés était quasiment identique que la matrice soit chargée de nanoparticules ou pas. La grande différence se situait au niveau des tailles des torons en fonction de la densité surfacique du tissu de fibres de verre utilisé. La Figure 2-23 met en évidence l'état de dispersion des torons et des fibres dans le composite sans charges (E150T1/GF). Les torons suivent généralement la même allure au sein de la matrice dans le sens chaîne comme trame (Figure 2-23a). Toutefois, cette organisation n'est pas régulière sur la longueur du composite car certaines zones sont plus riches en résine que d'autres. La section droite des torons est globalement elliptique. Dans le cas des stratifiés obtenus à partir du tissu taffetas1 de 600 g/m², les dimensions des grands diamètres des torons sont comprises entre 2,73 mm et 3,5 mm tandis que celles des petits diamètres varient de 0,37 mm à 0,57 mm. Ces dimensions sont similaires dans les deux sens trame et chaîne. Les fibres (Figure 2-23b) sont plus regroupées au milieu des torons et dispersées aux extrémités mais leur répartition reste aléatoire. Les diamètres des fibres varient de 14, 8 µm à 20 µm et la moyenne statistique déterminée est de 17,07±1,56 mm. Les mesures effectuées sur le taffetas 1 de 600 g/m² sont en conformité avec celles des travaux de Kinvi-Dossou. [20] pour lesquels le même type de tissus de verre a été utilisé.

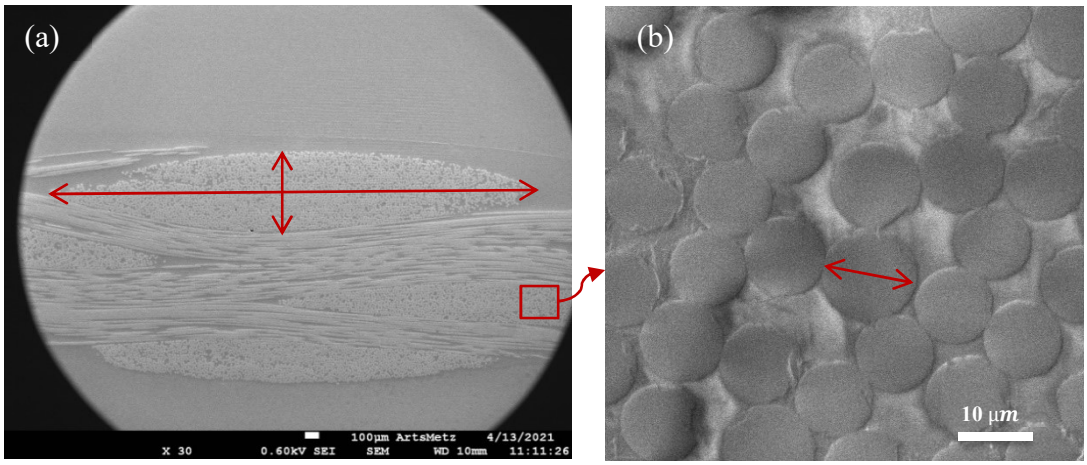


Figure 2-23: Images MEB du composite sans charges E150/GF, (a) organisation des torons et (b) dispersion des fibres de verre dans le toron

3.4.2 Dispersion des Nanostrength®M53

Les premières analyses des microstructures contenant des Nanostrength® M53 ont été réalisées par le MEB (Figure 2-19c), mais les images obtenues n'ont pas permis de distinguer les

nanoparticules et cela proviendrait certainement des caractéristiques du MEB utilisé. Nous avons donc eu recours aux images (Figure 2-24) obtenues par Kinvi-Dossou [20] qui a travaillé sur le même type de composite avec les mêmes fractions massiques de Nanostrength. A titre d'exemple, la Figure 2-24a présente la microstructure obtenue pour une fraction massique de 5 % de Nanostrength® M53. On peut distinguer deux phases à savoir une phase continue qui couvre une grande zone de la figure et une phase discontinue constituée d'inclusions isolées de forme elliptique. Les deux phases sont également distinguées pour une fraction massique de 15 % de Nanostrength® M53 (Figure 2-24a), mais pour ce cas, les inclusions sont bien visibles avec de grandes tailles et elles occupent une proportion plus importante de la zone observée. Il ressort donc que plus la fraction massique augmente, plus la morphologie biphasique est observée. La présence d'inclusions de grandes tailles dans la matrice chargée peut constituer des points de résistance à la diffusion de la résine et c'est ce qui expliquerait les difficultés rencontrées lors de l'infusion des plaques composites de plus de 10 % en Nanostrength®M53. Par ailleurs, les plaques chargées de 15 % Nanostrength®M53 n'ont pas pu être entièrement infusées et ce même constat a également été fait par Kinvi-Dossou.[20].

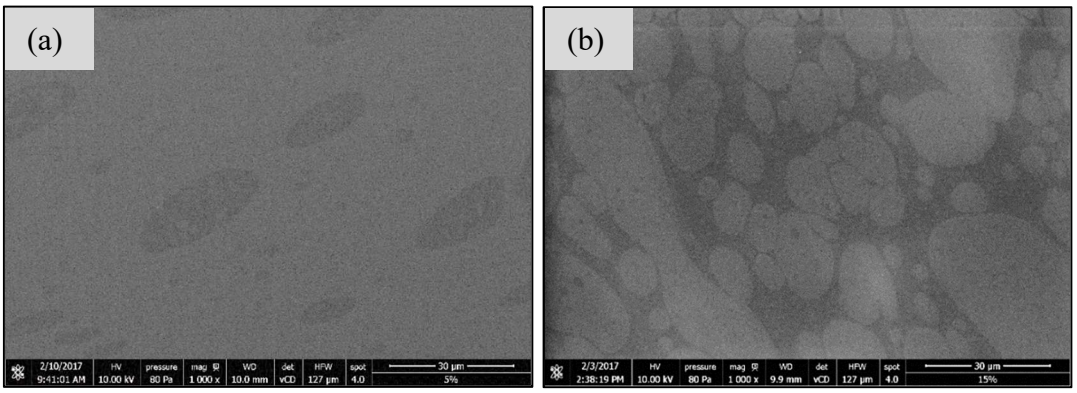


Figure 2-24: Images MEB des composites stratifiés chargés en Nanostrength®M53,observation effectuée dans la zone riche en résine (a) microstructure à une fraction massique de 5 % et (b) microstructure à une fraction massique de 15 % [20]

Les analyses que nous avons effectué en AFM, dans une zone riche en résine, nous ont permis d'accéder à plus d'informations sur la microstructure (Figure 2-25). Les images topographiques laissent apparaître deux phases que l'on peut aisément comparées à celles observées au MEB (Figure 2-24). Pour le composite E150NS5/GF (Figure 2-25a et b), quelques particules isolées de formes sphériques sont bien visibles dans les images représentant la topographie et la phase des échantillons analysés. La taille des inclusions sphériques était de

l'ordre de 1 à 2 µm. La Figure 2-25c et d montre la microstructure du composite E150NS10/GF dont les nanoparticules sont clairement identifiables sous forme d'inclusions sphériques de plusieurs tailles comprises entre 3 et 10 µm. Le constat général est que les tailles des inclusions sphériques augmentent avec la fraction massique de Nanostrength® M53 tout comme dans l'analyse au MEB. Toutefois, une bonne dispersion peut être observée pour une fraction massique de 10 % de Nanostrength® M53.

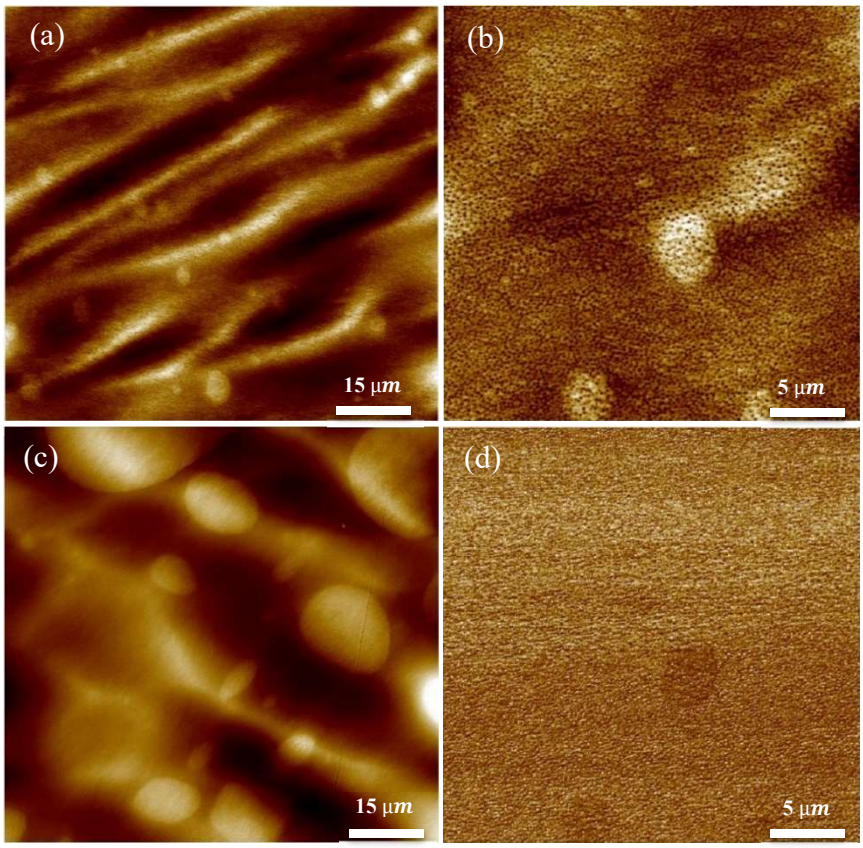


Figure 2-25: Images de la topographie et de la phase d'une zone riche en résine, des composites chargées en Nanostrength®M53, (a, b) composite E150NS5/GF et (c, b) composite E150NS10/GF

En poussant l'analyse à des échelles plus fines, par analyse des zones en dehors des amas, on observe une organisation des Nanostrengths à l'échelle nanométrique (Figure 2-26). Ces images représentent la nano-structuration due à l'ajout de copolymères à blocs qui comporte des micelles réparties entre les chaînes polymères [173, 230]. La dispersion des micelles semble assez homogène dans les zones observées avec une taille moyenne d'environ 30 nm. Les distances inter-micelles se réduisent avec l'augmentation de la teneur en Nanostrength® M53 et la distance moyenne vaut 30 nm pour le composite E150NS5/GF (Figure 2-26a), 15 nm pour le composite E150NS10/GF (Figure 2-26b) et 5 nm pour le composite E150NS10/GF.

Ces observations corroborent avec les remarques de Bernardo et al. [172]. D'après ces auteurs, la tailles des micelles et les distances inter-micelles dépendent de la masse moléculaire des blocs de copolymères. Plus la densité des blocs de copolymères augmente et moins est la distance inter-micelle. Les images MEB (Figure 2-24) et AFM (Figure 2-25 et Figure 2-26) montrent que les Nanostrength®M53 sont globalement bien dispersés dans la résine Elium acrylique et cette observation proviendrait probablement de la bonne solubilité des Nanostrength®M53 dans la résine Elium acrylique [9].

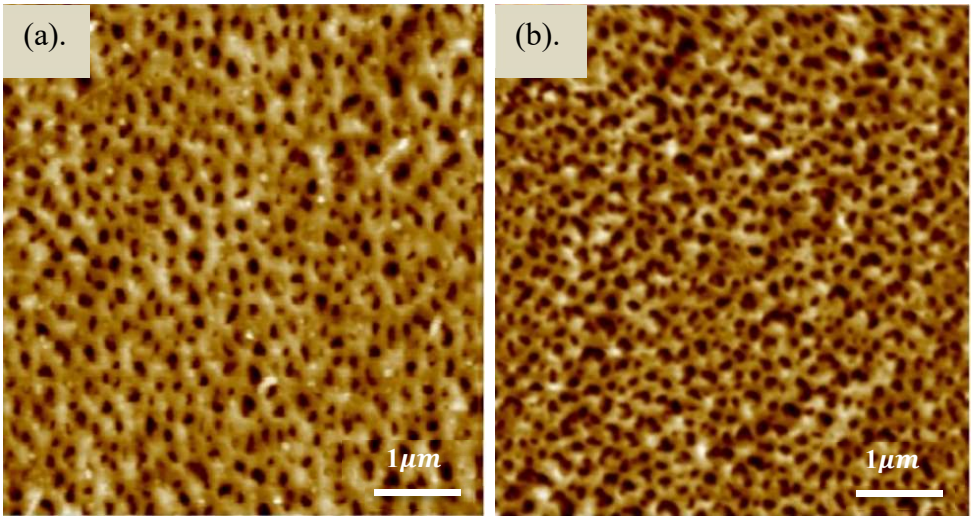


Figure 2-26: Nano-structuration d'une zone riche en résine des composites chargées en Nanostrength®M53, (a) composite E150NS5/GF et (b) E150NS10/GF

3.5 Microstructures des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés MWCNTs

La caractérisation de la microstructure des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone multi-parois a été faite d'abord au MEB, mais il n'a pas été possible d'observer les nanotubes de carbone. La microstructure du composite E151MWCNT2/GF (Figure 2-27) montre plutôt des zones assez riches du mélange-maître (Graphistrength® CW2 LA1) à l'interface entre torons. Le facteur de forme élevé des MWCNTs ainsi que leur tortuosité pourraient occasionner une possible filtration. Pour rappel, les fibres de verre n'ont pas pu être totalement traversés par les MWCNTs en utilisant le procédé C-RTM (Figure 2-13). Cependant, les dimensions géométriques des torons du taffetas 2 de 800 g/m² (Figure 2-27) ont pu être déterminées. Elles variaient de 4,51 mm à 5,2 mm pour les grands diamètres, et de 0,49 mm à 0,61 mm pour les petits diamètres. Quant aux diamètres des fibres, ils sont les mêmes que ceux du tissu taffetas 1 (17,07±1,56 mm).

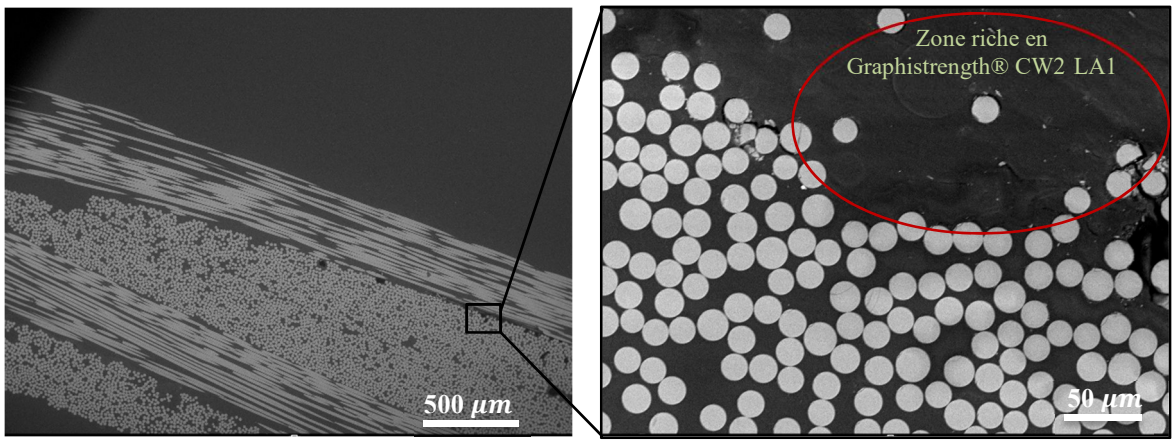


Figure 2-27: Caractérisation par MEB des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés par les nanotubes de carbone (MWCNTs)

Afin d'obtenir plus d'informations sur la dispersion du Graphistrength, la caractérisation du même composite stratifié s'est poursuivie en AFM dans deux zones distinctes à savoir : une zone moins riche en nanotubes de carbone (Figure 2-28a), et une zone riche en nanotubes de carbone (Figure 2-28b). Cette approche de caractérisation a été menée sur la base des teintes obtenues (Figure 2-15). En effet, le motif natté du tissu de fibres de verre taffetas et l'imprégnation à la main n'ont pas permis une répartition assez homogène pour des teneurs ≤ 2 % en MWCNTs. Les microstructures des deux zones analysées sont illustrées sur la Figure 2-29.

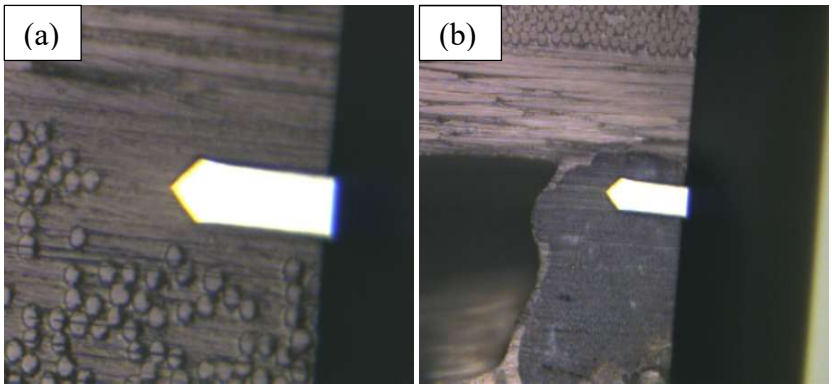


Figure 2-28:Caractérisation par AFM des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés par les nanotubes de carbone, (a) zone moins riche en nanotubes de carbone et (b) zone riche en nanotubes de carbone

Les Figure 2-29a et b affichent la microstructure de la zone moins riche en nanoparticule de MWCNTs. Les nanoparticules sous forme de sillons sont orientées dans la même direction oblique selon l'image. Différentes tailles de sillons avec des aspérités sont observées ainsi que des zones plus condensées. La microstructure de la zone plus riche en MWCNTs (Figure 2-29c)

s'apparenterait à une dispersion quasi-homogène mais des agrégats sont observés à un grossissement de 1 µm (Figure 2-29d). Certaines parties sont plus condensées et d'autres sont poreuses. L'analyse des microstructures (Figure 2-29) montrent une dispersion non homogène des MWCNTs dans le matériau composite, et ce constat a été fait pour toutes les fractions massiques considérées. L'état de dispersion observé proviendrait en partie du mélange-maître Graphistrength qui se présente en général sous la forme d'agglomérats, selon son procédé d'élaboration [223, 231, 232]. Il n'est donc pas rare de constater des agrégats de MWCNTs provenant du Graphistrenth dans des microstructures, pour de faibles fractions massiques [233–235] et même pour une dilution dans une autre solution où résine [236, 237]. Par ailleurs, la dispersion des MWCNTs sur la Figure 2-14 constitue un exemple pratique.

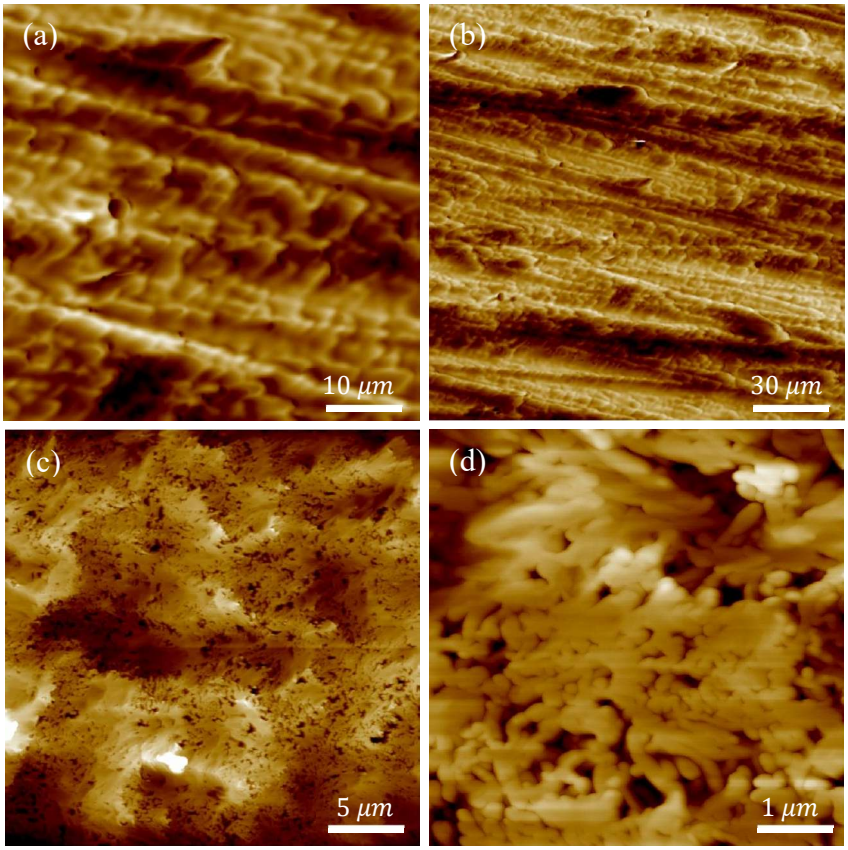


Figure 2-29: Images AFM des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone à une fraction massique de 2 %, (a, b) images topographique et phase de la zone moins riche en nanotubes et (c, d) images topographique et phase de la zone riche en nanotubes

Les données techniques d'ARKEMA précisent que les nanotubes de carbone avaient été préalablement bien dispersés dans le mélange-maître. Ainsi, l'état de dispersion observé sur la Figure 2-29 serait fortement dû à l'imprégnation à la main. L'état pâteux du mélange-maître serait aussi un facteur inhérent à cet état de dispersion et ne devrait donc pas être négligé.

Cet état de dispersion pourrait impacté les propriétés mécaniques attendus d'autant plus qu'une bonne dispersion de particules garantirait de bonnes propriétés [238] et cela sera confirmé par les essais mécaniques.

La caractérisation microstructurale des nanocomposites et des composites stratifiés a permis de connaitre l'organisation de chaque type de nanocharges dans les matrices (PMMA et Elium E150-E151). Les dimensions des torons et la taille des fibres de verre ont été également déterminées. Les différentes caractéristiques recueillies des microstructures vont servir à la reconstruction de modèles numériques respectives de ces microstructures dans les chapitres 3 et 4. Cependant, ces caractéristiques sont fondamentales quant à l'analyse du comportement mécanique et électrique des matériaux composites de l'étude qui font l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

4. Caractérisation du comportement mécanique des composites stratifiés

La connaissance des propriétés mécaniques des matériaux de notre étude nous permettra non seulement de connaitre l'effet de l'ajout de nanocharges sur l'évolution des propriétés mais aussi d'utiliser ces données pour alimenter les différentes lois de comportement nécessaires à la prédiction des propriétés effectives de ces matériaux. Avant de présenter les données expérimentales relatives à ces propriétés, nous nous proposons dans ce qui suit de faire un rappel de la théorie de la mécanique des composites stratifiés.

4.1 Mécanique des composites stratifiés

4.1.1 Loi de comportement élastique

La loi de comportement élastique (loi de Hooke)[174] d'un matériau s'écrit dans le cas général :

$$\sigma = \mathbf{C} : \varepsilon^e \qquad (2\text{-}7a)$$

où σ, ε^e et $\mathbf{C}$ désignent respectivement le tenseur des contraintes , le tenseur des déformations et le tenseur de rigidité d'ordre 4 qui est également appelé tenseur des modules élastiques. Dans le cas d'un matériau élastique linéaire, la relation (2-7a) peut s'écrire sous la forme éclatée (2-7b), à la page suivante.

$$\begin{Bmatrix}\sigma_{11}\\ \sigma_{22}\\ \sigma_{33}\\ \sigma_{23}\\ \sigma_{31}\\ \sigma_{12}\\ \sigma_{32}\\ \sigma_{13}\\ \sigma_{21}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} & C_{1132} & C_{1113} & C_{1121}\\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} & C_{2232} & C_{2213} & C_{2221}\\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} & C_{3332} & C_{3313} & C_{3321}\\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots\\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots\\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots\\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots\\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots\\ C_{2111} & C_{2122} & C_{2133} & C_{2123} & C_{2131} & C_{2112} & C_{2132} & C_{2113} & C_{2121}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon^e_{11}\\ \varepsilon^e_{22}\\ \varepsilon^e_{33}\\ 2\varepsilon^e_{23}\\ 2\varepsilon^e_{31}\\ 2\varepsilon^e_{12}\\ 2\varepsilon^e_{32}\\ 2\varepsilon^e_{13}\\ 2\varepsilon^e_{21}\end{Bmatrix} \quad (2\text{-}7b)$$

où les modules élémentaires de rigidité C_{ijkl} sont au nombre de 81. Le tenseur de déformation ε^e peut s'écrire inversement par rapport au tenseur de contrainte par l'expression ci-dessous :

$$\varepsilon^e = \mathbf{S} : \sigma \quad (2\text{-}8)$$

avec **S**, le tenseur de souplesse. Les tenseurs **C** *et* **S** sont inversement proportionnels et en notation indicielle ils s'écrivent de la manière suivante :

$$\mathbf{C}_{ijkl}.\mathbf{S}_{ijkl}=\mathbf{I}_{ijkl}=\left(\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{jk}\right)/2 \quad (2\text{-}9)$$

où I_{ijkl} désigne le tenseur identité d'ordre 4 et δ_{ij}, le Delta de Kronecker qui vaut 1 pour $i = j$ et 0 si $i \neq j$. Tenant compte de la symétrie des tenseurs de rigidité et de souplesse, il est alors possible d'écrire les relations de réciprocité entres ces tenseurs, soit ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) et ($\varepsilon^e_{ij} = \varepsilon^e_{ji}$). Les composantes de la relation (2-7b) se réduisent donc à 6 (2-10) et permettent de simplifier la loi de Hooke dans le cas général. On obtient alors :

$$\begin{Bmatrix}\sigma_{11}\\ \sigma_{22}\\ \sigma_{33}\\ \sigma_{12}\\ \sigma_{31}\\ \sigma_{23}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1112} & C_{1131} & C_{1123}\\ & C_{2222} & C_{2233} & C_{2212} & C_{2231} & C_{2223}\\ & & C_{3333} & C_{3312} & C_{3331} & C_{3323}\\ & & & C_{1212} & C_{1231} & C_{1223}\\ & \text{Symétrie} & & & C_{3131} & C_{3123}\\ & & & & & C_{2323}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon^e_{11}\\ \varepsilon^e_{22}\\ \varepsilon^e_{33}\\ 2\varepsilon^e_{12}\\ 2\varepsilon^e_{31}\\ 2\varepsilon^e_{23}\end{Bmatrix} \quad (2\text{-}10)$$

Les indices ne sont souvent pas aisés à manipuler et donc en privilégiant la notation de Voigt [182], la loi de Hooke prend la forme simplifiée suivante :

$$\begin{Bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ & \text{Symétrie} & & & C_{55} & C_{56}\\ & & & & & C_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\varepsilon^e_1\\ \varepsilon^e_2\\ \varepsilon^e_3\\ \varepsilon^e_4\\ \varepsilon^e_5\\ \varepsilon^e_6\end{Bmatrix} \quad (2\text{-}11)$$

où $\sigma_4 = \sigma_{12}$, $\varepsilon^e_4 = 2\varepsilon^e_{12}$, $\varepsilon^e_5 = 2\varepsilon^e_{31}$ et $\varepsilon^e_6 = 2\varepsilon^e_{23}$, les autres termes se déduisant par correspondance.

On obtient alors 21 composantes indépendantes du tenseur de rigidité **C** et également du tenseur de souplesse **S** de par la relation (2-8). Le tenseur de rigidité **C** de la relation (2-11) décrit la rigidité d'un matériau anisotrope. Les différents degrés d'anisotropie ont été résumé par Kpobie W. [239], tels que reportés dans le Tableau 2-10. Le nombre de composantes du tenseur de rigidité **C** peut être réduit si le matériau possède des plans de symétrie. A titre indicatif pour les composites stratifiés à renfort fibreux, il est possible de modifier la disposition des fibres en fonctions des propriétés mécaniques recherchées et dans ce cas, la rigidité du matériau dépendrait fortement des séquences d'empilement des fibres [148].

Tableau 2-10: Différents degrés d'anisotropie des matériaux [239]

Matériaux	Matrice de rigidité	Constantes d'ingénieurs
Orthotrope	$[C_{ij}]=\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & \text{Symétrie} & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{bmatrix}$	9 indépendants E_1, E_2, E_3 $\nu_{12}, \nu_{13}, \nu_{23}$ $\mu_{12}, \mu_{13}, \mu_{23}$
Quasi isotrope transverse (axes 1 et 2 équivalents)	$[C_{ij}]=\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & \text{Symétrie} & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{55} \end{bmatrix}$	6 indépendants $E_1 = E_2, E_3$ $\nu_{12} = \nu_{21}, \nu_{13} = \nu_{23}$ $\mu_{12}, \mu_{13} = \mu_{23}$
Isotrope transverse (axe d'isotropie 3)	$[C_{ij}]=\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ & & \text{Symétrie} & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{55} \end{bmatrix}$	5 indépendants $E_1 = E_2, E_3$ $\nu_{12} = \nu_{21}, \nu_{13} = \nu_{23}$ $\mu_{12}=\frac{E_1}{2(1+\nu_{12})}, \mu_{13} = \mu_{23}$
Cubique	$[C_{ij}]=\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & \text{Symétrie} & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix}$	3 indépendants $E_1=E_2= E_3= E$ $\nu_{12}=\nu_{21}=\nu_{23}= \nu$ $\mu_{12}= \mu_{13}= \mu_{23}= \mu$
Isotrope	$[C_{ij}]=\begin{bmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & \lambda+2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & & \lambda+2\mu & 0 & 0 & 0 \\ & & & \mu & 0 & 0 \\ & & \text{Symétrie} & & \mu & 0 \\ & & & & & \mu \end{bmatrix}$	2 indépendants E ν $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$

Les composites stratifiés étudiés dans cette thèse sont constitués de quatre plis avec la même orientation 0/90° indépendamment du tissu de verre utilisé (Figure 2-1). Les composites renforcés par le taffetas 1 possèderaient alors deux plans de symétrie équivalents (sens chaîne et trame) tandis que ceux du taffetas 2 n'auraient qu'un seul dans l'épaisseur.

Sur la base donc du Tableau 2-10, les composites stratifiés obtenus avec le taffetas 1 seraient des matériaux quasi-isotrope transverse et les autres obtenus avec le taffetas 2 seraient considérés comme des matériaux orthotropes. Pour les deux types de matériaux, il s'agira de déterminer les modules élastiques que donnent leurs matrices de rigidité respectives.

4.1.2 Modules élastiques de matériaux quasi-isotrope transverse et orthotrope

Les modules élastiques ou encore constantes d'ingénieur peuvent être classés en trois catégories notamment les modules d'Young E_i, les coefficients de Poisson ν_{ij} et les modules de cisaillement G_{ij} [240]. Ces modules peuvent être déterminés par des méthodes expérimentales, analytiques ou numériques comme reporté dans le chapitre 1 de notre thèse. Dans un repère de normales (1,2,3), le composite stratifié quasi-isotrope transverse (Tableau 2-10) possède 6 constantes d'ingénieur, à savoir :

- 2 modules d'Young : $E_{11} = E_{22}$ et E_{33} ;
- 2 coefficients de Poisson : $\nu_{12} = \nu_{21}$ et $\nu_{13} = \nu_{23}$;
- 2 modules de cisaillement : G_{12} et $G_{13} = G_{23}$.

Ce type de matériau a été étudié par Boufaida [26] et Kinvi-dossou [20] au moyen de méthodes expérimentales et numériques. De par leurs études, les essais mécaniques nécessaires à la détermination des modules élastiques ont été répertoriés. Le module E_{11} et les coefficients de Poisson ν_{12} et ν_{13} peuvent être respectivement déterminés par un essai de traction dans la direction 1(des fibres) et en mesurant respectivement les déformations transversales dans les directions 2 et 3. Le module E_{33} peut être déterminé par un essai de compression dans l'épaisseur (suivant la direction 3). Les modules de cisaillement G_{12} et G_{13} peuvent être respectivement déterminés par un essai de cisaillement dans le plan (1, 2) et par un essai de cisaillement inter laminaire. Considérant chaque type de module élastique, les essais mécaniques énumérés ci-dessus peuvent permettre également de déterminer les modules élastiques du matériau orthotrope (Tableau 2-10) qui comporte 9 constantes d'ingénieur.

Dans notre thèse, les modules élastiques ont été plutôt déterminés au moyen d'essais expérimentaux et de simulations numériques. Par la voie expérimentale, les modules élastiques E_{11}, ν_{12} et G_{12} ont été privilégiés et donc nous nous sommes limités qu'à l'essai de traction dans le plan (1, 2). En complément des essais de traction, des essais d'impact basse vitesse et de conductivité électrique ont été réalisés pour mesurer respectivement la résistance à l'impact et la conductivité électrique des composites stratifiés.

Les essais mécaniques de traction et de conductivité électrique seront présentés dans ce chapitre. Quant aux essais d'impact basse vitesse, ils seront abordés dans le chapitre 4. Pour la simulation numérique, la prise en compte de l'ajout de nanocharges dans la détermination des propriétés en traction et à l'impact basse vitesse de ces composites, au moyen des approches par champs complets, passe par la connaissance des données expérimentales et fera l'objet des chapitre 3 et 4.

4.2 Propriétés élastiques des matériaux composites stratifiés

4.2.1 Protocole des essais de traction

Des bancs d'essais de traction de type MTS de capacités respectives de 5 et 100 kN ont été utilisés pour la réalisation des essais de traction. Deux types d'éprouvettes (Figure 2-30) ont été prélevés par découpe des composites stratifiés au jet d'eau. Les éprouvettes d'épaisseur 5 mm pour les nanocomposites selon la norme ISO 527-2 1BA (Figure 2-30a) et celles des composites stratifiés selon la norme ISO 527-4 (Figure 2-30b), ont été utilisées. Pour les composites stratifiés d'épaisseur d'environ 2 mm, des talons de dimensions 25 mm × 50 mm ont été collés sur les zones de bridage des échantillons, pour prévenir le glissement des échantillons au cours de l'essai. Selon le plan de découpe, les orientations des fibres retenues étaient soit de 0/90° ou de 0/$\pm$45°. Deux types d'extensomètre (MTS model 632.24F-50 et Multi-Axis extensometer 632.85F-05) de longueur de jauge 25 mm ont été utilisés pour la mesure des déformations longitudinales et transversales. Les essais ont été réalisés à trois vitesses de déformation $10^{-4}s^{-1}$, $10^{-3}s^{-1}$ et $10^{-2}s^{-1}$ qui correspondent respectivement aux vitesses de déplacement de la traverse de 1 mm/min, 10 mm/min et 90 mm/min.

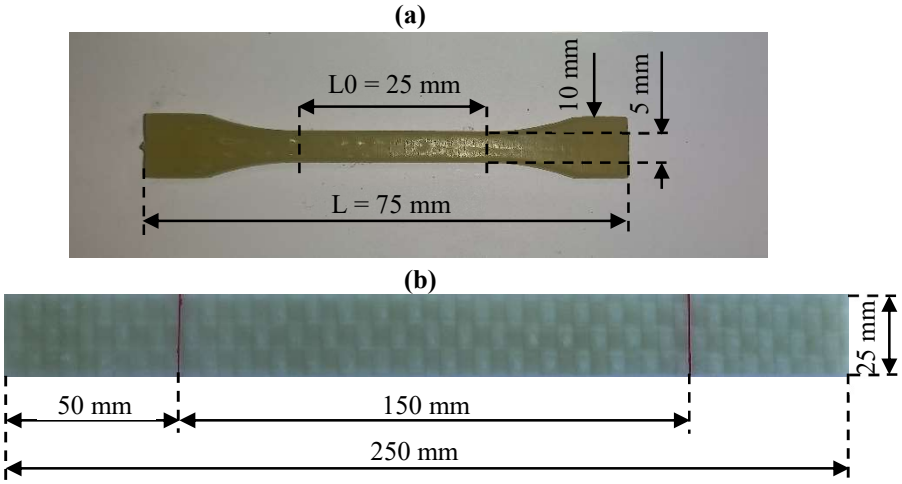


Figure 2-30: Dimensions des éprouvettes de traction, (a) selon la norme ISO 527-2 pour les nanocomposites et (b) selon la norme ISO 527-4 pour les composites stratifiés

4.2.2 Détermination des propriétés élastiques

Les constantes élastiques sont terminées par le post-traitement des essais. La traction des éprouvettes orientées à 0/90° a permis de déterminer le module d'Young E_{11} et le coefficient de poisson ν_{12}. Le module d'Young E_{11} est le coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe contrainte nominale en fonction de la déformation nominale. Le coefficient de poisson ν_{12} est déterminé par le rapport de la déformation transversale sur la déformation longitudinale, il est noté en valeur absolue. Le module de cisaillement plan G_{12} est déterminé par la traction des éprouvettes orientés à $\pm 45°$ en considérant les normes ASTM D3518 ou NF ISO 14129 qui permettent d'établir l'expression suivante :

$$\frac{1}{G_{12}} = \frac{4}{E_{45}} - \frac{2}{E_{11}}(1-\nu_{12}) \qquad (2\text{-}12)$$

où E_{45} représente le module d'élasticité longitudinale à $\pm 45°$. Il correspond au coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe de traction d'un composite stratifié découpé selon une orientation $\pm 45°$. Le protocole des essais de traction ainsi que le principe de détermination des modules élastiques ont été adoptés pour tous les nanocomposites et composites stratifiés étudiés, à l'exception des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B, puisque provenant des données de la littérature [5].

4.2.3 Propriétés élastiques des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B

Dans l'étude de Matadi et al. [5], plusieurs tests ont été réalisés dont la diffraction des rayons X (DRX), l'essai de traction, l'analyse mécanique dynamique (DMA). Les résultats obtenus en traction uniaxiale ont révélé une augmentation de la rigidité des nanocomposites (PMMAC20A et PMMAC30B) avec l'augmentation de la fraction massique des cloisites 20A ou 30B, tandis que l'allongement à la rupture diminue avec la fraction massique. La Figure 2-31 montre l'évolution du module d'Young en fonction de la fraction massique des nanocomposites PMMA/Cloisites 20A ou 30B. Pour les fractions massiques comprises entre 1 % et 4 %, les modules d'Young des deux nanocomposites présentent approximativement les mêmes évolutions, à savoir une forte augmentation du module d'Young jusqu'à 2 % et une augmentation plus modérée entre 2 % et 4 % de concentration en cloisite. La phase de forte augmentation du module d'Young est due non seulement au module d'Young élevé des nano-feuillets d'argile mais également à l'exfoliation des nanocharges [222] pour ces faibles concentrations (Figure 2-20a, b et Figure 2-21a, b). A 2 % d'argile, le module d'Young du nanocomposite PMMAC30B2 (Figure 2-21b) est plus élevé que celui du PMMAC20A2 (Figure 2-20 b) et cela est dû à un meilleur état de dispersion et au

caractère exfolié du nanocomposite PMMA/Cloisite 30B. Le plateau observé de 2 à 4 % provient de la coexistence, pour ces concentrations, des structures exfoliées et intercalées, avec par endroit la présence de quelques agrégats (Figure 2-20c, d et Figure 2-21c, d). Pour une fraction massique en cloisite de 5 %, le nanocomposite PMMC20A5 présente un module d'Young plus élevé que celui du PMMAC30B5. Cette observation proviendrait de la microstructure fortement intercalée du PMMAC20A5 (Figure 2-20e) pour laquelle les nano-feuillets d'argile sont orientées dans la direction de sollicitation, contrairement à la microstructure du PMMAC30B5 (Figure 2-21e) qui présente une microstructure partiellement exfoliée.

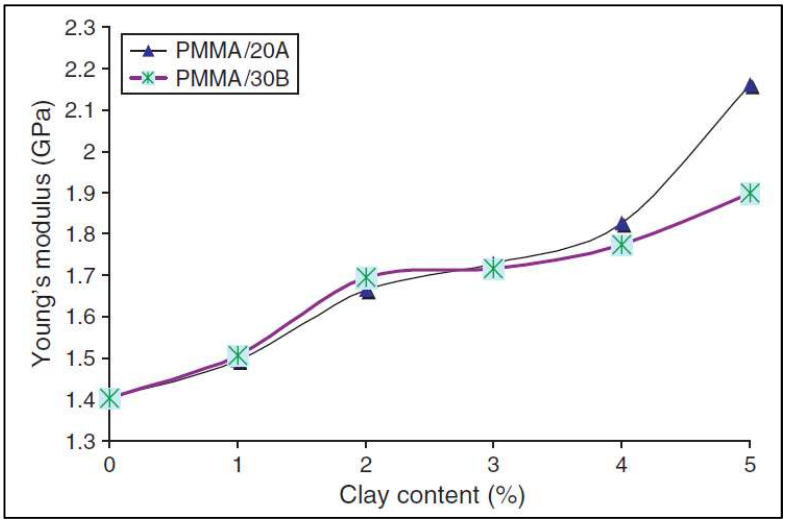


Figure 2-31: Evolution du module d'Young en fonction de la fraction massique des cloisites 20A et 30B [5]

En général, l'amélioration du module d'Young peut être attribuée à la bonne dispersion de l'argile et à une bonne interaction interfaciale entre les nano-feuillets d'argile et la matrix PMMA [69, 82, 83, 241]. Il a également été montré que la mobilité des chaînes du polymère se retrouve limitée par la présence des nanocharges, ce qui a pour conséquence d'augmenter la température de transition vitreuse du nanocomposite [242]. De plus, la grande rigidité obtenue en fonction de la fraction massique des argiles serait due au module Young élevé des nano feuillets d'argile, comparativement à celui de la matrice PMMA. La diminution de l'allongement à la rupture provient de la présence d'agrégats, qui constituent des zones de concentration des contraintes. Ces zones de concentrations de contrainte sont autant d'endroits où le départ de fissures précoces, lors d'une sollicitation, pourrait provoquer la rupture du matériau [119, 134].

4.2.4 Propriétés mécaniques des nanocomposites et composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant les nanocharges d'argile (MMT)

La Figure 2-32 présente les courbes contrainte-déformation pour différentes fractions massiques de montmorillonite (MMT). Sur la Figure 2-32a, les courbes des nanocomposites montrent approximativement la même pente qui est plus élevée que celle de la matrice Elium sans nanocharges. Les nanocomposites montrent alors une grande rigidité, ce constat traduit l'effet positif de l'argile dans l'amélioration des propriétés tel qu'observé dans le cas des nanocomposites PMMA/Cloisite 30A ou 30B [5]. Les meilleures propriétés mécaniques, à savoir le module d'Young, la contrainte maximale ainsi que la déformation maximale à la rupture sont obtenues pour le nanocomposite E150MMT1. Pour les nanocomposites E150MMT3 et E150MMT5, ces propriétés baissent respectivement, mais restent cependant supérieures à celles de la matrice Elium sans nanocharge. L'amélioration de la rigidité met en évidence la bonne compatibilité entre l'Elium et la montmorillonite modifiée, avec la création de liaisons chimiques entre les feuillets et les chaines du polymère [243]. L'état de dispersion des nanocharges d'argile contribuerait également à l'augmentation de la contrainte et de la déformation maximales, notamment à 1 % de MMT. Pour cette même fraction massique de MMT, les améliorations de la contrainte et de la déformation maximales ont été respectivement estimées à 165,32 % et 62,5 %, en comparaison à la matrice E150. En effet, une morphologie exfoliée (Figure 2-22a) a été obtenue pour une fraction massique de 1 % en MMT, ce qui a pour conséquence directe, une augmentation des propriétés mécaniques [83, 244]. L'effet combiné de la bonne dispersion et de l'exfoliation des feuillets d'argile (nanocharge ayant une grande surface spécifique) contribue à améliorer le transfert des efforts de la matrice Elium acrylique vers la nanocharge (MMT) [243]. Une morphologie intercalée et agrégée (Figure 2-22b, c) a été observée avec l'augmentation de la fraction massique en MMT, entrainant de possibles zones de concentrations de contraintes dans le nanocomposite [245]. C'est ce qui pourraient justifier la baisse de la contrainte et la déformation à la rupture des nanocomposites E150MMT3 et E150MMT5. La MMT agirait comme un plastifiant au sein de la matrice Elium, qui est connue pour son comportement fragile à température ambiante.

La rigidité des composites stratifiés renforcés de MMT (Figure 2-32b) semble avoir augmenté en considérant une déformation d'environ 1,5 % mais les contraintes maximales sont approximativement les mêmes avec une valeur maximale de 355,65 MPa pour le composite E150MMT3/GF. On observe cependant que le composite E150T2/GF admet une contrainte maximale de 405,76 MPa qui représente 14,09 % de plus que celle des composites contenant les MMT. Il en est de même pour l'allongement à la rupture qui est estimé à 7,4 % plus élevé que

celui du composite E150MMT5/GF. Le décalage (z) des courbes contenant les MMT vient du fait qu'une pause a été mise pendant l'essai pour le retrait de l'extensomètre avant la rupture, à cause de sa sensibilité. Les MMT n'auraient donc pas permis d'améliorer la contrainte contrairement aux cas des nanocomposites (Figure 2-32a). La baisse de la contrainte et l'allongement à la rupture des stratifiés renforcés de MMT proviendrait de l'état de dispersion des nanocharges au sein du composite stratifié qui contiendrait des agrégats de nanoparticules [119, 133]. En effet, la présence de tactoïdes ou d'agrégats réduirait l'exfoliation de la microstructure et les surfaces de transferts de contraintes vers les fibres pourrait être réduites, d'où une faible adhésion fibre -matrice qui causerait la baisse de propriétés [131]. En comparaison au cas des nanocomposites (Figure 2-32a), le type de procédé utilisé pour la préparation de composites stratifiés contenant les MMT pourrait être également une cause de la baisse de la contrainte.

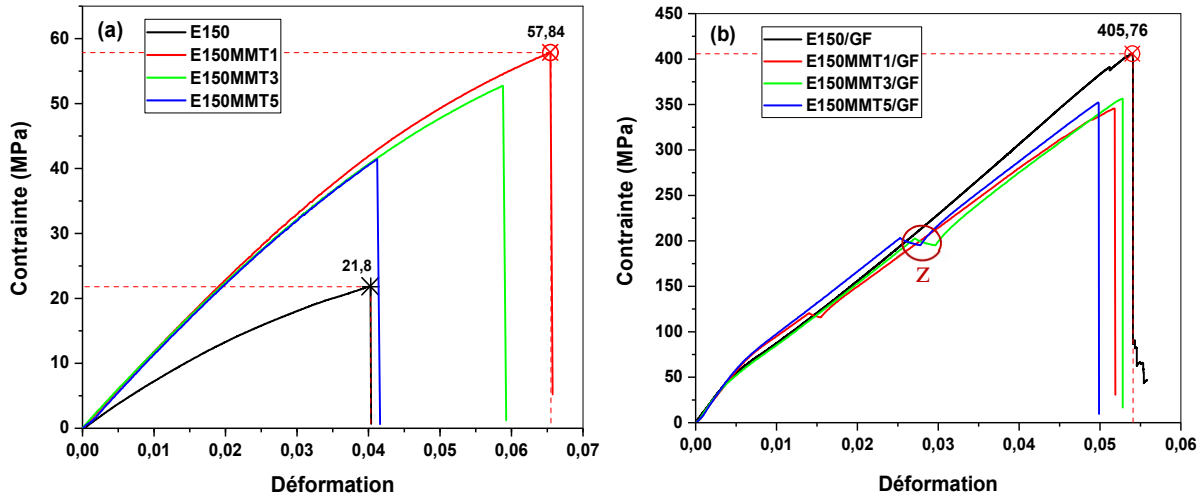


Figure 2-32: Courbes contrainte-déformation obtenues pour différentes fractions massiques de montmorillonite (MMT), (a) pour les nanocomposites et (b) pour les composites stratifiés

Le module d'Young a augmenté avec la fraction massique de montmorillonite tel que reporté dans le Tableau 2-11. Pour les nanocomposites, l'augmentation du module d'Young a été estimé à 3,24 %, 5,02 % et 11,79 % respectivement en fonction des fractions massiques de 1 %, 3 % et 5 %. L'augmentation croissante du module d'Young provient non seulement du module d'Young élevé des nano feuillets d'argile mais aussi de la bonne adhésion interfaciale créée entre la matrice Elium et la montmorillonite [243], tout comme avec le PMMA [5]. Cependant, cette augmentation reste moins élevée si on la compare au cas des nanocomposites PMMA/Cloisite 20A ou 30B où l'amélioration du module d'Young a été estimée à 7,86 % ; 22,14 % et 54,29 % pour les mêmes fractions massiques de Cloisites 20A et 30B (Figure 2-31). En considérant que les argiles utilisées possèderaient les mêmes propriétés mécaniques (Tableau 2-2), la variation du module d'Young

des deux types de nanocomposite dépendrait fortement de l'état de dispersion des nano feuillets d'argile (Figure 2-20, Figure 2-21 et Figure 2-22).

Au niveau des composites stratifiés, le module d'Young le plus élevé a été obtenu pour une concentration massique en MMT de 5 % avec une amélioration moyenne d'environ 7 %. Cette augmentation est également due au module d'Young élevé des nano feuillets d'argile et pourrait être améliorée dans le cas d'une bonne répartition des nanoparticules sur les fibres. Il convient toute de même de signifier que le module d'Young du composite E150T2/GF est celui obtenu dans le sens trame du tissus taffetas 2. Ce choix a été fait pour la comparaison d'avec le module d'Young du composite E150T1/GF, puisqu'au regard des fiches techniques, le nombre de fibres dans le sens trame du taffetas 2 est proche par valeur inférieure du nombre de fibres du taffetas 1, pour chaque répétition des motifs respectifs. Ainsi, les modules d'Young serait plus proches du moment où ce sont les fibres qui constituent le renforcement principal des composites stratifiés sans nanocharges. Par ailleurs, le module d'Young moyen (E_{11}) du composite E150T2/GF dans le sens chaîne est d'environ 27 GPa.

Tableau 2-11: Modules d'Young des nanocomposites et composites stratifiés en fonction de la fraction massique de montmorillonite

Nanocomposites	E(GPa)	Ecart type	Composites stratifiés	E_{22}(GPa)	Ecart type
E150	3,31	0,12	E150T2/GF	22,24	0,69
E150MMT1	3,42	0,08	E150MMT1/GF	22,39	0,44
E150MMT3	3,30	0,12	E150MMT3/GF	23,13	0,59
E150MMT5	3,70	0,14	E150MMT5/GF	23,80	0,55

4.2.5 Propriétés mécaniques des composites fibres de verre/Elium acrylique modifiés de Nanostrength® M53

Les composites à matrice chargée d'une fraction massique de15 % en Nanostrength n'ont pas pu être testés du fait de l'augmentation la viscosité qui a rendu très difficile l'infusion des plaques de composites stratifiés. Cette observation avait déjà été évoquée dans la section 2.2.2 de ce chapitre. Les courbes donnant l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation sont reportées dans la Figure 2-33a, b et elles montrent deux zones : une première zone élastique située dans l'intervalle de déformation de 0 à 0,003 et une zone de comportement non-linéaire au-delà de 0,003 jusqu'à la rupture. La Figure 2-33b montre précisément la zone de déformation linéaire des éprouvettes à ± 45° et à 0/90°. Les composites stratifiés E150NS5/GF et E150NS10/GF montrent une rigidité légèrement en baisse (Figure 2-33a) par rapport à celle du composite stratifié

E150T1/GF. Cette baisse de la rigidité avec la fraction massique apparaît également dans l'évolution du module d'Young, du module de cisaillement et du coefficient de Poisson (Tableau 2-12). En considérant le composite E150T1/GF, le module d'Young baisse respectivement de 6,19 % et 9,5 % pour E150NS5/GF et E150NS10/GF. Dans le même sens de comparaison, la contrainte à la rupture baisse de 7,82 % et 9,18 % pour E150NS5/GF et E150NS10/GF.

La légère baisse du module d'Young et de la contrainte de traction d'un composite renforcé de Nanostrength est souvent rencontrée dans la littérature [9, 85, 164] et la structuration (Figure 2-3) de ce type de copolymère pourrait en être la cause. Selon la fiche TDS de Arkema, les Nanostrength® M53 détiendraient un allongement à la rupture de l'ordre de 90 %, et cette propriété devrait augmenter la ductilité de la matrice Acrylique [85]. De plus, les Nanostrength® M53 ont la faculté de se solubiliser dans la résine Elium acrylique et former une nano-structuration grâce à la capacité des blocs de copolymères à s'auto-assembler à l'échelle moléculaire [53, 162]. Les microstructures (Figure 2-25 et Figure 2-26) témoignent effectivement des fortes liaisons chimiques crées dans les chaines polymères. En effet, la nano-structuration (Figure 2-26) présente des micelles qui du fait du noyau caoutchouteux du copolymère peuvent se comporter comme des vides dans le matériau lors de son extension, d'où la légère baisse des modules en traction. Toutefois, cette baisse ne devrait pas affecter pour autant les propriétés du matériau [162].

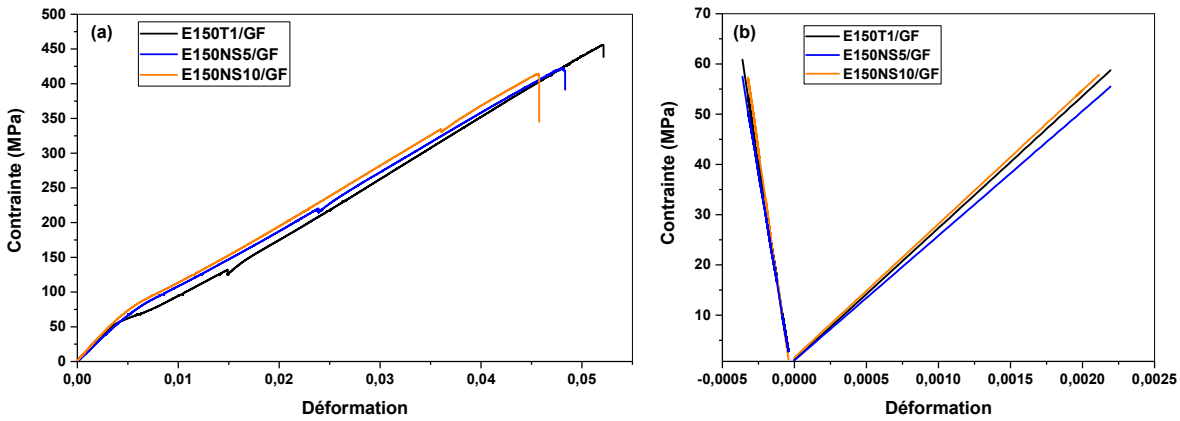


Figure 2-33: Courbes contrainte nominale en fonction de la déformation nominale des composites contenant des Nanostrength® M53 pour une vitesse de sollicitation de 1 mm/min

Dans notre cas, la baisse de modules n'est pas négligeable et à l'analyse, la présence d'agrégats dans la microstructure pourrait avoir contribuer à la diminution des modules. On voit bien que les tailles des agrégats (Figure 2-24a, b et Figure 2-25a, b) ont augmenté avec la fraction massique des Nanostrength® M53. Cette situation créeraient des zones de concentration de contraintes qui seraient défavorables au module élastique, en plus des micelles [124].

Tableau 2-12: Propriétés mécaniques des matériaux composites en fonction de la fraction massique en Nanostrength® M53.

Matériaux composites	**E150T1/GF**	**E150NS5/GF**	**E150NS10/GF**	**E150NS15/GF**
Module d' Young E_{11} (GPa)	23,59 ± 0,46	22,13 ± 0,85	21,36 ± 0,69	-
Coefficient de poisson ν_{12} (-)	0,204 ± 0,05	0,145 ± 0,03	0,132 ± 0,04	-
Module de cisaillement G_{12} (GPa)	3,78 ± 0,71	3,55 ± 0,54	3,46 ± 0,33	-
Contrainte à la rupture σ_{11}^{r} (GPa)	455,73 ± 35,41	420,08 ± 22,07	413,88 ± 16,54	-
Allongement à la rupture $A_{11}^{r}\%$	5,2 ± 1,75	4,8 ± 1,04	4,5 ± 0,81	-

On remarque cependant que les courbes des composites E150NS5/GF et E150NS10/GF (Figure 2-33a) sont au-dessus de celles du E150T1/GF, ce qui montre tout de même une certaine rigidité en présence des Nanostrength. La baisse simultanée du coefficient de Poisson (ν_{12}) et du module de cisaillement (G_{12}) traduisent la rigidité du matériau composite. Quant à la diminution de l'allongement à la rupture ($A_{11}^{r}\%$), elle serait due à la présence des agrégats dans la microstructure. En effet, la nano-structuration impact certes les propriétés en traction mais elle contribue à l'amélioration de la résistance à l'impact des composites stratifiés, en limitant par exemple la propagation de la fissuration matricielle par la cavitation des micelles [84, 165, 166]. Cette résistance à la fissuration s'effectue au sein du matériau composite tout en maintenant la température de transition vitreuse (Tg) et la rigidité du composite. Les travaux de Matadi Boumbimba et al. [8] constituent un exemple pratique de l'amélioration de la résistance à l'impact des composites stratifiés renforcés de Nanostrength® M53. Pour une fraction massique de 10 % en Nanostrength® M53, les auteurs ont obtenu une meilleure résistance à l'impact basse vitesse. Dans notre cas, la baisse du module d'Young E_{11} a été estimé à environ 9,45 % pour une fraction massique de 10 %. Les résultats des essais d'impact du chapitre 4 permettront de vérifier l'apport des Nanostrength® M53 dans l'amélioration des propriétés escomptées mais pour l'instant, certaines observations peuvent être faites en comparaison aux propriétés des composites stratifiés contenant la montmorillonite.

Pour les composites sans nanocharges, le module d'Young du E150T1/GF est légèrement plus élevé que celui du E150T2/GF et comme nous l'avons mentionné plus haut, cet écart provient du motif qui diffère pour les deux tissus taffetas utilisés, avec bien sûr un nombre de fibres plus

élevé pour le tissu T1. Les propriétés baissent avec l'utilisation des Nanostrength® M53 à comparer au cas de la montmorillonite pour laquelle une nette augmentation de 7 % du module d'Young a été observée. La contrainte maximale de 413,88 MPa obtenue pour les composites renforcés de 10 % en Nanostrength® M53 est plus élevée de 14,07 % en comparaison à celle des composites contenant la montmorillonite. Les deux types de composites stratifiés montrent globalement une amélioration des propriétés selon le type de nanocharge utilisé.

4.2.6 Propriétés mécaniques des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone (MWCNTs)

La Figure 2-34 montre l'évolution des courbes donnant la contrainte nominale en fonction de la déformation des composites stratifiés contenant des nanotubes de carbone. Ces courbes se caractérisent par une évolution linéaire, suivie tour à tour par une zone non-linéaire et enfin une zone où la contrainte chute brusquement, cette dernière zone correspond à la rupture du matériau. Le zoom sur la zone linéaire (détails A) montre que les composites renforcés de MWCNTs détiennent des pentes plus élevées que celle du composite sans MWCNTs. Le Tableau 2-13 présente les propriétés mécaniques des composites stratifiés en fonction de la fraction massique de MWCNTs et pour trois vitesses de sollicitation.

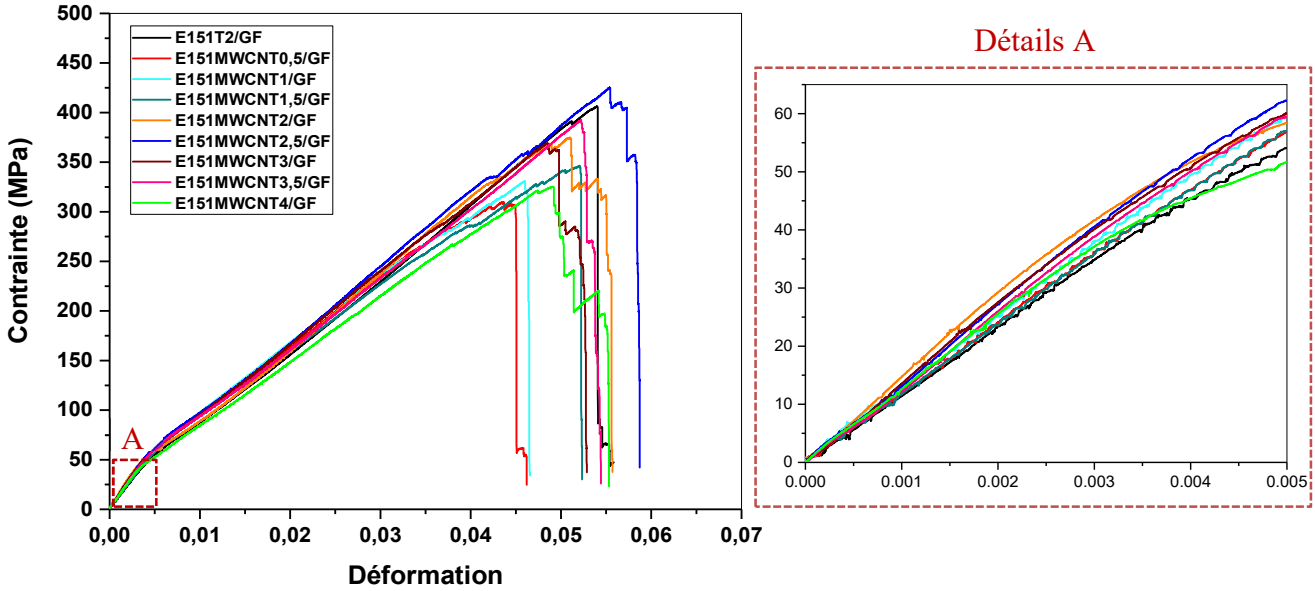


Figure 2-34: Courbes contrainte nominale-déformation nominale des composites contenant du Graphistrength® CW2-L A1 pour une vitesse de sollicitation de 1 mm/min

A une vitesse de sollicitation de 1 mm/min, la contrainte maximale baisse de 405,45 MPa pour le composite E151T2/GF à 309, 21 MPa pour le composite E151MWCNT0,5/GF,

cette baisse étant d'environ 23,74 %. Il en est de même pour l'allongement à la rupture qui baisse à hauteur de 14,55 % de E151T2/GF à E151MWCNT0,5/GF. On observe cependant une augmentation croissante de la contrainte maximale et de l'allongement correspondant avec l'augmentation de la fraction massique de MWCNTs jusqu'à atteindre les valeurs de 424,87 MPa et 0,059 pour le composite E151MWCNT2,5/GF. Ces valeurs représentent des augmentations respectives de 4,57 % et 6,78 % associées à la contrainte maximale et l'allongement à la rupture, en comparaison avec le composite E151T2/GF. Au-delàs de 2,5 % en MWCNTs, les propriétés baissent à nouveau. On retrouve pratiquement la même tendance au niveau du module d'Young E_{22} qui augmente avec la fraction massique de MWCNTs jusqu'à atteindre une valeur maximale à 2,5 % de MWCNTs, puis baisse progressivement. Cette augmentation du monde d'Young pour une fraction massique de 2,5 % en MWCNTs est évaluée à 11,75 % par rapport au composite stratifié ne contenant pas de MWCNTs.

Tableau 2-13: Propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites stratifiés (sens chaîne) en fonction de la fraction massique de Graphistrength® CW2-L A1

		Fraction massique de Graphistrength ® CW2-L A1 (MWCNTs %)								
Vitesse	**Propriétés**	0 %	0,5 %	1 %	1,5 %	2 %	2,5 %	3 %	3,5 %	4 %
1 mm/min	Module d'Young E_{22}(GPa)	22,24 ±0,69	22,98 ±0,67	24,16 ±0,65	24,49 ±0,75	24,88 ±0,78	25,20 ±0,67	23,55 ±0,83	23,20 ±0,88	23,19 ±0,67
	Contrainte à la rupture σ_{22}^{r}(MPa)	405,45 ±14,26	309,21 ±24,05	330,54 ±20,67	345,72 ±7,95	374,43 ±22,18	424,87 ±26,76	365,34 ±16,06	392,29 ±18,79	324,78 ±19,92
	Allongement à la rupture A_{22}^{r}%	0,055 ±0,001	0,047 ±0,004	0,0450 ±0,002	0,046 ±0,001	0,051 ±0,001	0,059 ±0,001	0,051 ±0,002	0,053 ±0,001	0,050 ±0,001
	Coefficient de poisson ν_{12} (-)	0,21 ±0,001	0,2 ±0,002	0,19 ±0,001	0,18 ±0,001	0,18 ±0,003	0,16 ±0,005	0,16 ±0,002	0,12 ±0,005	0,13 ±0,001
10 mm/min	Module d'Young E_{22}(GPa)	23,34 ±0,64	23,26 ±0,74	23,79 ±0,87	24,13 ±1,69	25,82 ±1,56	25,16 ±1,11	25,57 ±0,75	24,32 ±0,96	22,13 ±1,51
	Contrainte à la rupture σ_{22}^{r}(MPa)	440,67 ±12,02	336,82 ±10,48	356,98 ±10,38	361,37 ±11,09	377,92 ±10,17	435,09 ±19,23	393,37 ±23,23	389,06 ±14,15	329,45 ±22,81
	Allongement à la rupture A_{22}^{r}%	0,051 ±0,003	0,050 ±0,001	0,048 ±0,000	0,048 ±0,003	0,047 ±0,003	0,057 ±0,004	0,053 ±0,003	0,050 ±0,003	0,045 ±0,002
90 mm/min	Module d'Young E_{22}(GPa)	30,57 ±0,96	30,13 ±1,32	33,68 ±1,46	31,13 ±0,84	32,13 ±1,79	33,96 ±1,69	33,89 ±1,07	33,41 ±1,78	32,76 ±1,38
	Contrainte à la rupture σ_{22}^{r}(MPa)	463,89 ±14,58	354,27 ±14,41	346,15 ±11,98	355,41 ±9,22	403,27 ±10,96	419,89 ±12,11	419,99 ±17,09	393,91 ±19,22	338,26 ±15,31
	Allongement à la rupture A_{22}^{r}%	0,058 ±0,002	0,051 ±0,001	0,050 ±0,004	0,052 ±0,001	0,051 ±0,003	0,056 ±0,001	0,056 ±0,003	0,058 ±0,006	0,048 ±0,003

Les MWCNTs ont alors permis d'augmenter la rigidité du composite stratifié et cette augmentation serait due au module d'Young très élevé (Tableau 2-2) des MWCNTs [10, 246, 247], tel que précisé par Nadeem M et al. [12]. Cette augmentation proviendrait également du bon état de dispersion y compris l'orientation des nanotubes de carbone pour les concentrations allant de 0,5 à 2,5 % en MWCNTs comme reporté par Fulmali et al. [138]. En effet, les CNTs joueraient un rôle positif dans l'amélioration des propriétés mécaniques en traction et en flexion. Ces auteurs attribuent cette augmentation, au type et à l'état de pureté des nanotubes de carbone, au facteur de forme, à la concentration, à l'orientation, à l'état de dispersion et à la nature de la matrice polymère [13]. Les MWCNTs qui possèdent en général un facteur de forme très élevé (de 100 à 1000) offriraient beaucoup plus de solide liaison grâce à leurs multiples parois [138, 139]. Un autre facteur prépondérant est le procédé utilisé pour la préparation de ces composites stratifiés. Le fait d'avoir imprégné les tissus de verre a favorisé le greffage des nanotubes de carbone sur les tissus de fibres de verre, avec pour conséquence l'amélioration de l'adhésion entre la fibre et la matrice telle que précisé par Dheepthi et al. [140]. Il y aurait donc une grande probabilité que les MWCNTs soient orientées sur les fibres. Ces fibres greffées en MWCNTs présenteraient une résistance au cisaillement interfacial considérablement améliorée en raison de la mouillabilité accrue des fibres [13, 248]. Cette bonne adhésion fibre-matrice combiné au facteur de forme élevé des MWCNTs a permis d'augmenter la surface de sollicitation entre la fibre et la matrice favorisant ainsi un meilleur transferts des contraintes de la matrice Elium vers les fibres [143, 144, 249]. Ainsi donc, la performance observée dans le cas de nos matériaux, résulterait également de la bonne adhésion entre les fibres de verre et les MWCNTs.

L'effet de l'ajout des MWCNTs aux composites se traduit également par la variation de la contrainte à la rupture et de l'allongement qui chutent respectivement de 23,74 % et 14,55 % pour les concentrations comprises entre 0 à 0,5 % en MWCNTs. Cette observation peut s'expliquer par l'état de dispersion des MWCNTs après imprégnation des tissus (Figure 2-15). Pour une fraction massique de 0,5 % en MWCNTs, le module d'Young a augmenté du fait du module d'Young élevé des MWCNTs. Cependant, la quantité de Graphistrength n'étant pas suffisante pour couvrir uniformément la surface des tissus a occasionné des zones plus riches en Graphistrength que d'autres de par le procédé d'imprégnation utilisé. Il en résulte alors des zones de concentration de contraintes qui impacteraient la continuité dans le composite d'où une réduction de sa ductilité globale, c'est ce qui pourrait expliquer cette baisse de la contrainte et de l'allongement à la rupture. L'augmentation de la fraction massique en MWCNT améliore progressivement l'adhésion interfaciale, comme mentionnée ci-dessus et conduit également à l'amélioration de la ductilité,

d'où l'augmentation de la contrainte à la rupture. La teinte obtenue à 2,5 % en MWCNT (Figure 2-15e) témoigne effectivement d'une nette amélioration de la répartition du Graphistrength sur les tissus de verre. Au-delà de 2,5 %, la baisse du module d'Young peut être attribuée à la présence d'agrégats de Graphistrength dans la microstructure [150, 250], telle qu'observée sur la Figure 2-29. En effet, les agrégats peuvent réduire la surface de connexion entre la matrice et les fibres et constituent de ce fait des points de concentrations de contraintes plutôt que de les transférer vers les fibres [121, 158]. Il s'ensuit alors une faible adhésion interfaciale fibre-matrice qui induit une baisse des propriétés mécaniques [150, 156, 157]. Pour rappel, l'état de dispersion observé à 2 % de MWCNTs (Figure 2-29) présentait déjà des agrégats. Il est donc évident que le taux d'agrégats puisse encore augmenter au-delàs de 2,5 % en MWCNTs et c'est ce qui engendrerait la baisse des propriétés des composites. A cela, s'ajoute également la présence de porosités observées à partir d'une concentration de 2 % en MWCNTs qui a certainement contribué à la réduction des liaisons fibres-matrice et impliquant également la réduction de la rigidité, telle que reporté par Dalina et al. [124].

Les teintes obtenues (Figure 2-15) montrent effectivement qu'à partir de 2 % de MWCNT une grande partie (~ 80 %) de la surface des tissus était imprégnée. Il y aurait alors une forte probabilité d'interconnexion entre les MWCNTs comme le montre la microstructure (Figure 2-29), et cela traduirait le phénomène de percolation [71] qui est bien connu dans l'utilisation des CNTs. La percolation, telle que décrite par Penu [91], traduit la communication de particules distribuées régulièrement dans un milieu dont les liens crées auraient une efficacité aléatoire. Selon une certaine proportion de particules liées, il existerait une possibilité de forte transmission d'information au niveau local. Dans ce cas, on parle alors de seuil de percolation [71, 150]. Ainsi, le seuil de percolation traduirait une grande probabilité de conduction électrique et pour notre cas d'étude, il serait alors situé à environ 2 % en MWCNTs. Toutefois, les tests de conductivité électrique (section 4) pourront attester notre hypothèse. La baisse progressive du coefficient de Poisson met en évidence l'augmentation de la rigidité des composites stratifiés avec l'ajout de MWCNTs. Les propriétés augmentent globalement avec la vitesse de sollicitation et cette observation est en accord avec certains travaux de la littérature [20, 26, 44, 251]. La Figure 2-35 présente un écart considérable entre les modules d'Young dans le sens chaîne (E_{11}) et dans le sens trame (E_{22}) du composite stratifié. Cet écart est dû au nombre de torons moins élevé dans le sens trame que celui dans le sens chaîne, d'où une rigidité moins élevée dans le sens trame. L'augmentation du module d'Young dans le sens chaîne a été estimé à 15,50 % pour une fraction massique de 2 % de MWCNTs en comparaison au composite sans MWCNTs.

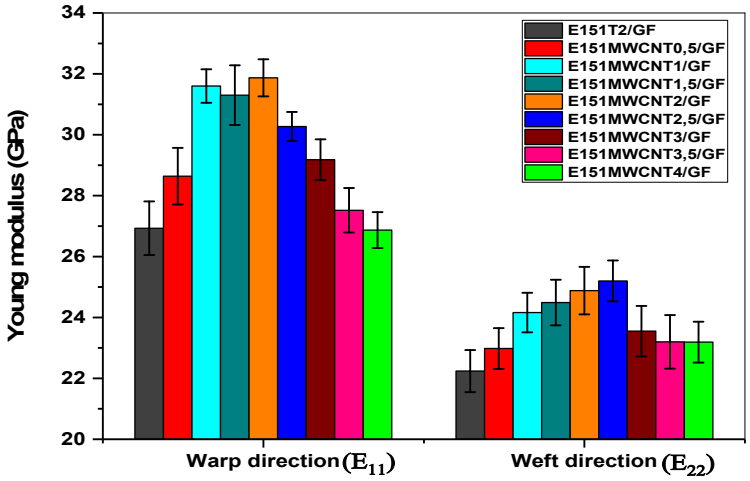


Figure 2-35: Comparaison du module d'Young dans les sens chaîne (E_{11}) et trame (E_{22}) des composites stratifiés renforcés par le Graphistrength® CW2-L A1

Pour les composites stratifiés étudiés, l'amélioration de la rigidité des composites avec l'ajout de MWCNTs est également mise en évidence sur la Figure 2-36. En effet, la rupture des fibres s'est produite instantanément pour le composite E151T2/GF alors qu'en présence des nanotubes de carbone, des séquences de délaminage ont précédé la rupture. D'après ces observations, l'intensité du délaminage semble croitre avec la fraction massique en nanotubes de carbone dans le composite stratifié. Le délaminage des plis pourrait traduire une faible adhésion entre les plis du composite qui proviendrait de la méthode d'élaboration utilisée. Avec l'augmentation de la fraction massique des nanotubes de carbone à la surface des plis, la présence d'agrégats à l'inter-plis devient de plus en plus probable, ce qui a pour conséquence de réduire l'adhésion entre plis consécutifs en plus de l'effet des porosités [124]. Après le délaminage, la rupture n'a été observée que sur deux plis.

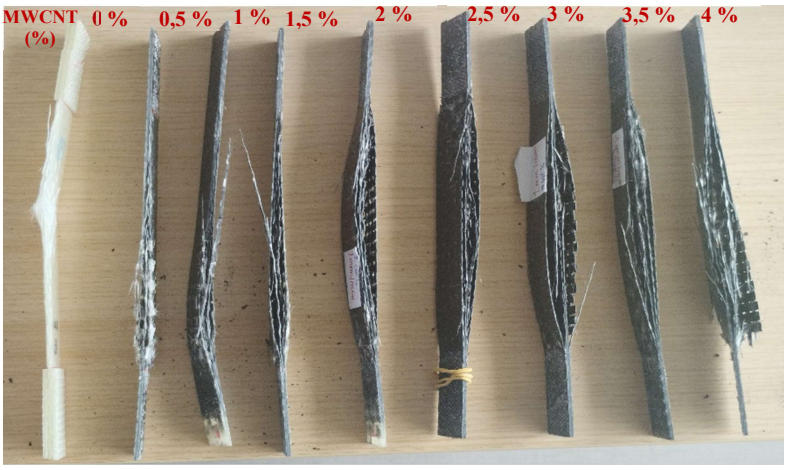


Figure 2-36: Etat d'endommagement des éprouvettes de traction à 1mm/mn en fonction de la fraction massique de nanotubes de carbone (MWCNTs)

Malgré le fait qu'ils constituent une faible fraction massique du composite stratifié, les MWCNTs sont capables de modifier les propriétés mécaniques macroscopiques en termes d'améliorations simultanées de la rigidité, de la résistance et de la ténacité par rapport aux composites conventionnels [39]. Les propriétés mécaniques obtenues pour les composites contenant les MWCNTs sont plus élevées que celles des composites renforcés de MMT, en comparant respectivement les modules d'Young et les contraintes à la rupture. Les modules d'Young des composites contenant les MWCNTs sont également plus élevés que ceux des composites renforcés par les Nanostrength® M53. Cependant, les deux derniers types de composites admettent approximativement les mêmes contraintes à la rupture. On peut donc déduire à ce stade de l'étude que les MWCNTs seraient plus avantageux que les MMT et les Nanostrength® M53 pour le renforcement mécanique des composites stratifiés.
Les composites contenant les MWCNTs ont également été soumis au test d'impact et les résultats obtenus ont été comparés à ceux des composites renforcés de Nanostrength® M53. Cette étude fait l'objet du chapitre 4.

En plus de la performance mécanique qu'ils confèrent aux composites, les nanotubes de carbone (CNTs) ont également la faculté de rendre conducteur les matrices polymères qui sont généralement non conductrices, tels que reportées dans la littérature [67, 71, 101]. Ainsi, nous avons effectué des mesures diélectriques pour quantifier l'effet de l'ajout des MWCNTs sur la conductivité électrique des composites stratifiés.

5. Caractérisation électrique des matériaux composites stratifiés contenant des nanotubes de carbone

Le comportement électrique d'un matériau peut être caractérisé par sa réponse à l'application d'un champ électrique (statique ou alternatif) sous des gammes de fréquences variables. Selon la réponse obtenue, le matériau est soit non conducteur, semi-conducteur ou conducteur. En général, les matrices polymères ne sont pas des conducteurs d'électricité y compris la fibre de verre. Cependant, le fait d'avoir imprégné les fibres de verre par du Graphistrength pourrait rendre conducteur le composite stratifié résultant. Sur cette base, une étude de la conductivité électrique de ces composites stratifiés a été faite par l'analyse diélectrique dynamique (BDS). Nous parlerons de quelques techniques de l'analyse diélectrique dynamique avant d'aborder la caractérisation électrique des composites stratifiés par la spectroscopie diélectrique.

5.1 Techniques de l'analyse diélectrique dynamique et caractérisation par la spectroscopie diélectrique

5.1.1 Techniques de l'analyse diélectrique dynamique

L'analyse diélectrique sert à mesurer les caractéristiques des matériaux non conducteurs notamment les polymères en fonction de la fréquence, de la température et du temps. On distingue parmi les caractéristiques les plus fondamentales, la capacité et la conductivité du matériau. Dans ce contexte, la capacité d'un matériau est son aptitude à emmagasiner des charges électriques. La conductivité du matériau traduit quant à elle la faculté à déplacer librement les charges électriques. Le déplacement des charges électriques telles que les ions ou les électrons dans le matériau conduit à la création d'un courant électrique. Pour les matériaux polymères qui sont des diélectriques, le courant électrique qui les traverse dépend essentiellement de leur conductivité électrique (σ_d) et d'une autre caractéristique qui est la permittivité diélectrique (ε_d). La conductivité électrique (σ_d) des polymères peut être déterminée par l'expression suivante :

$$\sigma_d = \sum n_i q_i u_i \tag{2-13}$$

avec n_i le nombre de porteur de charges q_i et de mobilité u_i. La conductivité électrique varie dans certaines conditions de température (T) et dans ce cas, l'expression (2-13) prend la forme suivante :

$$\sigma_d = \sigma_{d0}.e^{\frac{-\Delta W}{KT}} \tag{2-14}$$

où ΔW est l'énergie d'activation et K représente la constante de Boltzman [252].

La permittivité diélectrique se définit comme étant une propriété physique qui décrit la réponse d'un matériau auquel un champ électrique est appliqué. Cette propriété traduit la possibilité du matériau à se laisser traverser par un courant électrique et est liée étroitement à la polarisabilité électrique de ses constituants (les, atomes, les molécules, les groupements polaires, etc.). La permittivité diélectrique est souvent mise en évidence par la modélisation d'un condensateur plan (Figure 2-37) où ΔV et d représentent respectivement la différence de potentiel et la distance qui sépare les armatures. La charge (Q_0) du condensateur plan à vide (Figure 2-37a) est donnée par la relation suivante :

$$Q_0 = C_0 U_0 \tag{2-15}$$

où C_0 et U_0 représentent respectivement la capacité et la tension à vide du condensateur plan. Dans le cas où un diélectrique est placé entre les armatures (Figure 2-37b), le diélectrique se polarise en laissant ses charges positives et négatives se regroupées respectivement auprès des charges négatives et positives du condensateur.

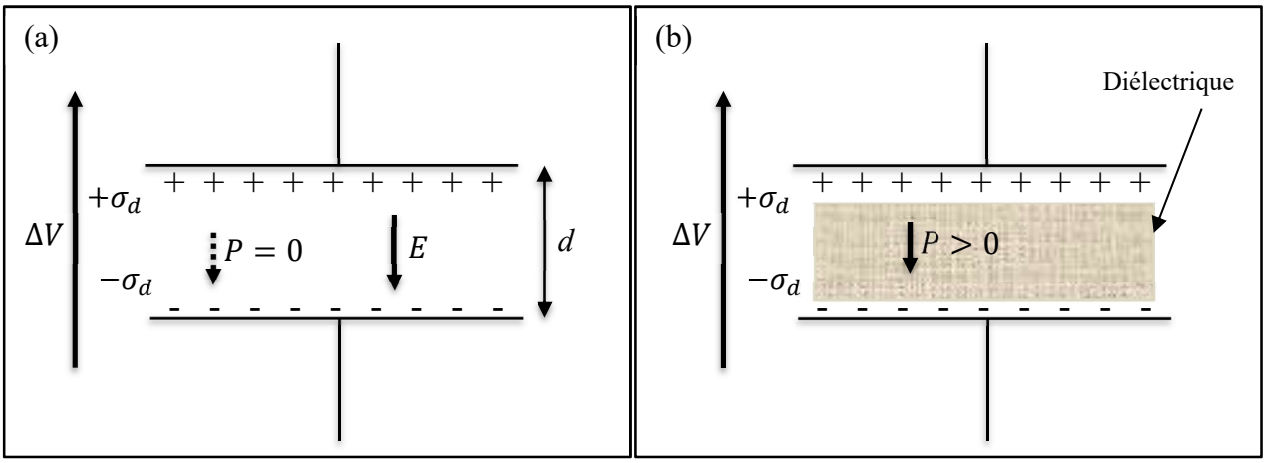


Figure 2-37: Modèle d'un condensateur plan, (a) sans diélectrique et (b) avec diélectrique

La présence du diélectrique induit alors une nouvelle différence de potentiel (U) et nouvelle capacité du condensateur ($C > C_0$) dont le produit est équivalent à la charge du condensateur à vide. L'expression (2-15) prend également la forme :

$$Q_0 = CU \tag{2-16}$$

et on en déduit la permittivité relative (ε_r) qui obtenue par l'expression ci-dessous :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \tag{2-17}$$

La permittivité absolue (ε_d) du diélectrique est déterminé par la relation :

$$\varepsilon_d = \varepsilon_r \varepsilon_0 \tag{2-18}$$

avec ε_0 , la permittivité du vide.

Sous l'effet du champ électrique (E_d), l'augmentation de la capacité du condensateur qui provient de la polarisation du matériau permet la formation de dipôles perpendiculaires à la surface (S) des armatures. Ces dipôles créent en réalité une perte de charges sur les surfaces des armatures et la nouvelle charge (Q) peut être défini par le rapport de la charge Q_0 par la permittivité relative (ε_r). La polarisation (P) du condensateur est alors déterminé par :

$$P = \frac{Q_0 - Q}{S} = \frac{Q_0}{S}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \tag{2-19}$$

où la quantité (Q_0/S) désigne le déplacement (D) des charges électriques. Le champ électrique (E_d) qui est la différence de potentiel sur la distance (d) peut être déterminé par l'expression suivante :

$$E_d = \frac{Q_0}{S\varepsilon_d} \tag{2-20}$$

Dans le cas du condensateur plan, les trois champs (E_d, D et P) sont tous perpendiculaires à la surface des armatures et en replaçant l'expression (2-20) dans (2-19) on obtient :

$$P = D - \varepsilon_0 E_d = (\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 E_d \quad (2\text{-}21a)$$

$$P = \chi \varepsilon_0 E_d \quad (2\text{-}21b)$$

où χ désigne la susceptibilité électrique du diélectrique. La susceptibilité électrique indique en effet le degré de polarisation du diélectrique sous le champ électrique qui lui est appliqué. Elle augmente avec la capacité du diélectrique à se polariser et constitue de ce fait un facteur qui influence la permittivité électrique du diélectrique.

L'analyse diélectrique permet, en plus des propriétés déterminées ci-dessus, de connaitre par exemple la vitesse de polymérisation du matériau polymère, la conductivité ionique, les températures de transitions secondaires, le facteur de dissipation, etc. La connaissance de tous ces paramètres conduit à la caractérisation de phénomènes de relaxation et la détermination des propriétés rhéologiques des matériaux diélectriques [22, 253]. Dans notre cas d'étude, les propriétés diélectriques des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone ont été déterminées par la spectroscopie diélectrique dont la caractérisation est développée dans la section suivante.

5.1.2 Caractérisation par la spectroscopie diélectrique

La Figure 2-38 présente l'équipement BDS utilisé pour la mesure des propriétés diélectriques des composites stratifiés renforcés de nanotubes de carbone. Le dispositif de mise en œuvre de l'échantillon est un système de condensateur à lames parallèles représentées par les capteurs (bornes + et -). La spectroscopie diélectrique est une mesure électrique et donc elle nécessite un soin particulier. Un paramétrage du poste de travail est d'abord fait par le renseignement de la plage de fréquence, la température du test et les propriétés que l'on souhaite mesurer. L'échantillon de dimension 25 × 25 × 0,9 mm^3 est ensuite positionné entre les capteurs par l'intermédiaire de deux électrodes de diamètre 20 mm. L'échantillon doit être centré entre les électrodes qui elles-mêmes doivent être alignées avec les anneaux de capteurs. Pour cela, les électrodes sont choisies de manière à ce que leur diamètre soit proche de celui des anneaux de capteurs pour garder l'uniformité du champ électrique et des courants de surface [254]. Il en est de même pour les échantillons dont les dimensions latérales ne devraient pas créer un grand porte-à-faux afin d'éviter les courants de contournement. L'épaisseur des électrodes n'étant pas négligeable devant celle des anneaux, alors l'échantillon devrait avoir une faible épaisseur pour ne pas sous-estimer la capacité mesurée. C'est ce qui explique la faible épaisseur (0,9 mm) des échantillons qui a été obtenue par polissage mécanique. De plus, les images MEB (Figure 2-27)

ont montré que les nanotubes n'avaient pas traversé totalement les torons et du moment où la mesure électrique se fait dans l'épaisseur, un risque de court-circuit pourrait survenir. C'est une raison de plus qui a conduit à la réduction de l'épaisseur des échantillons avec tout de même des précautions pour préserver au moins une ligne d'imprégnation. Une fois la mise en position terminée, les électrodes et l'échantillon sont maintenus en position par l'écrou de serrage de manière délicate pour éviter leurs désalignements. Une dernière vérification est faite aussitôt pour s'assurer d'avoir renseigner les bons paramètres du test. La bombonne de gaz inerte permet d'effectuer des mesures en fonction de la température, mais dans notre cas, les mesures ont été faites à température ambiante (~ 20 °C). Une tension électrique alternative de 1 V a été appliquée à l'échantillon et la variation de courant mesurée permet de déterminer la variation de polarisation [254–256].

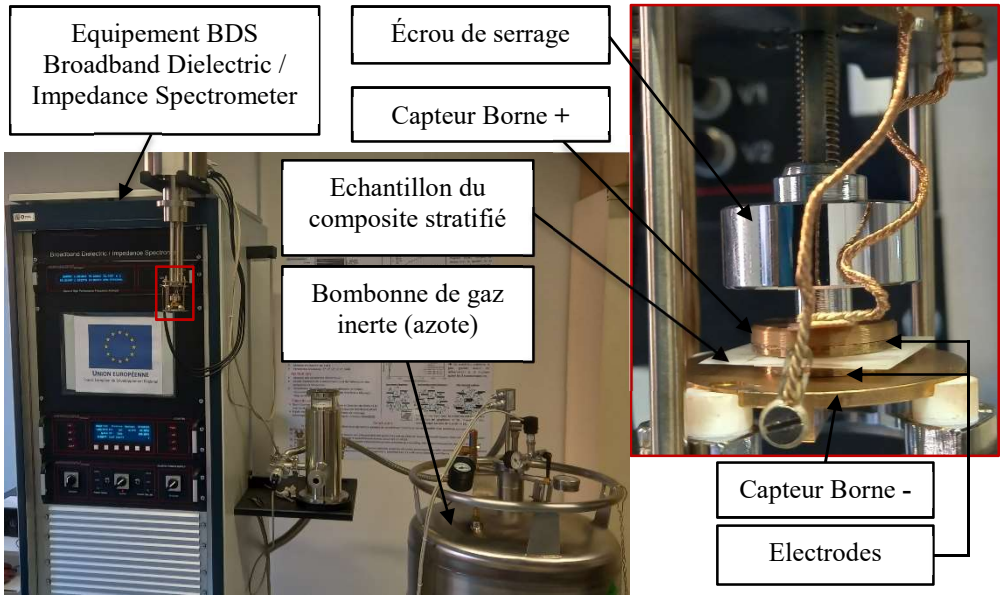


Figure 2-38: Dispositif de mesure des propriétés diélectriques par un système de condensateur à lames parallèles sur l'équipement BDS Novocontrol Concept 40

Les propriétés résultantes telles que la permittivité diélectrique réelle et imaginaire (ε'et ε''), la conductivité électrique apparente et imaginaire (σ' et σ''), le facteur de dissipation ($tan\delta$), et les modules réelle et imaginaire (m' et m''), ont été toutes déterminées par pont d'impédance [255] en fonction du temps et de l'intervalle de fréquences de 10^{-1} à 10^{-7} Hz. Le temps effectif de la mesure électrique a été d'1 min pour chaque échantillon mais la délicatesse de la mise et du maintien en position de l'échantillon a occasionné un traitement d'environ 10 min pour chaque échantillon. Trois échantillons pour chaque concentration en MWCNTs y compris le composite

sans nanotube de carbone ont été testés. Les mesures ont été faites trois fois sur un même échantillon pour s'assurer de la répétabilité des résultats.

5.2 Propriétés diélectriques des composites stratifiés contenant des nanotubes de carbone

L'effet de l'ajout des nanotubes de carbone sur les propriétés diélectriques des composites stratifiés est mis en évidence sur la Figure 2-39. On constate que la permittivité réelle (Figure 2-39a) augmente avec la fraction massique de nanotubes de carbone et cette augmentation reste quasi-constante sur l'intervalle de fréquence jusqu'à 1,5 % de teneur en MWCNT. Au-delà de 1,5 % en MWCNT, des oscillations apparaissent avec un pic obtenu pour 2 % de MWCNT et les permittivités se stabilisent à partir d'une fréquence d'environ 10^4 Hz. Ces oscillations présentent des valeurs négatives tout comme pour le facteur de dissipation (Figure 2-39b) où les mêmes observations sont faites pour les mêmes teneurs en MWCNT sauf que pour ce cas, le pic est obtenu pour une fraction massique de 3 %. La conductivité réelle (Figure 2-39c) des composites quant à elle se présente suivant deux tendances, une tendance approximativement linéaire pour les fractions massiques de 0 % à 1,5 % en MWCNT évoluant en fonction de la fréquence et une autre constante à partir de 2 % en MWCNT. On observe globalement que la conductivité augmente avec la fraction massique de MWCNT et cela est bien visible sur la Figure 2-39d avec tout de même quelques variations. La conductivité augmente d'abord faiblement de $0{,}21.10^{-7}$ S/cm pour le composite E151T2/GF jusqu'à attendre la valeur de 9, 33 10^{-7} S/cm pour 1,5 % en MWCNTs qui représente une augmentation moyenne de 42,4 %. Une forte croissance est ensuite observée à partir de 2 % en MWCNTs avec une valeur moyenne de 57,97 10^{-7} S/cm, correspond de ce fait à une amélioration d'environ 268,63 %. Cette forte augmentation de la conductivité atteint un accroissement maximal de 680,07 % pour une concentration de 3,5 % en MWCNTs, avec tout de même l'existence de quelques baisses observées pour les fractions massiques de 3 % et 4 % en MWCNTs.

L'analyse des résultats montre globalement une exceptionnelle amélioration de la conductivité électrique des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone et cette performance est due à la très grande capacité des MWCNTs à conduire le courant électrique. L'ajout des nanotubes de carbone a en effet permis d'augmenter la permittivité des composites stratifiés qui sont devenus des conducteurs d'électricité comme observé dans [67, 150]. Les oscillations observées (Figure 2-39a et Figure 2-39b) représentent un déphasage entre les courants de conduction et de polarisation, elles pourraient provenir de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur les fibres de verre. La caractérisation microstructurale (Figure 2-28) ayant clairement montré des zones plus riches en MWCNTs que d'autres, il pourrait avoir des perturbations au

niveau du flux électrique d'autant plus que la mesure se fait dans l'épaisseur du composite stratifié. Le seuil de percolation se situe donc entre 1,5 et 2 % en MWCNTs, ce qui confirme l'hypothèse émise (section 4.2.6). Compte tenu des pertes de conductivité électrique observées et de la baisse de propriétés mécaniques, il serait tout de même souhaitable de limiter la fraction massique de MWCNTs à 2,5 %.

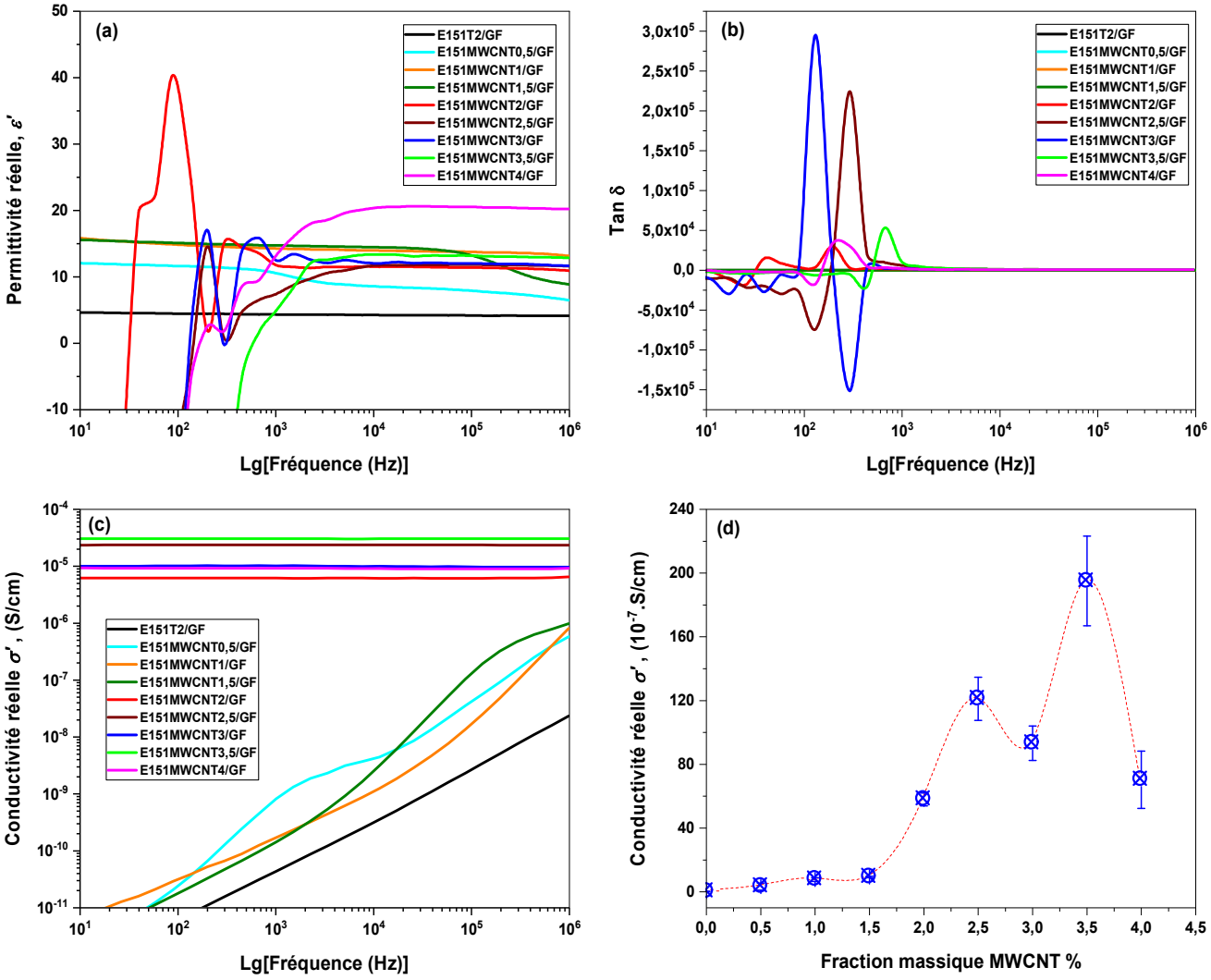


Figure 2-39: Spectres des analyses diélectriques des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique renforcés de Graphistrength® CW2 LA1.

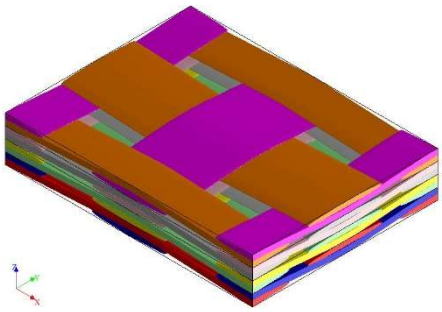
De tous les matériaux composites étudiés, les composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone détiennent à la fois les meilleures propriétés mécaniques (en traction) et une exceptionnelle conductivité électrique. La mise en œuvre des composites stratifiés par imprégnation des tissus de verre par les nanotubes de carbone peut donc s'avérer efficace pour garantir de remarquables performances mécaniques et électriques.

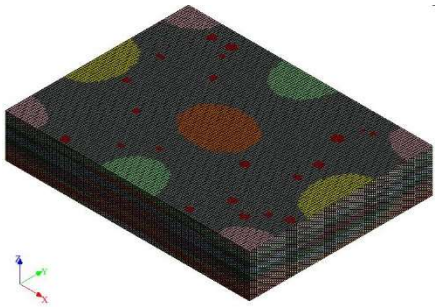
Conclusion partielle

L'étude expérimentale des composites stratifiés fibres de verre/ Elium acrylique contenant des nanoparticules a été réalisée dans ce chapitre. La mise en œuvre des composites stratifiés a été réalisée par infusion sous vide, par intégration directe des Nanostrengh® M53 à la résine Elium acrylique et par imprégnation de tissus de fibres de verre pour les mélanges-maîtres Elium acrylique/montmorillonite et Graphistrength® CW2-L A1 (MWCNTs). Les matériaux composites obtenus ont été caractérisés par des analyses microstructures, des essais mécaniques en traction et des mesures diélectriques. D'après les résultats obtenus, une augmentation du module d'Young à hauteur de 7 % a été observée pour les composites stratifiés contenant 5 % de MMT. Il en est de même pour les composites stratifiés renforcés de nanotubes de carbone où l'augmentation a été estimé à 15, 50 % pour une fraction massique de 2 % en MWCNTs. Quant aux composites stratifiés renforcés de 10 % Nanostrength® M53, une baisse de 9,5 % du module d'Young a été observé. De plus, une exceptionnelle conductivité électrique de l'ordre de 680,07 % a été obtenue pour le composite stratifié contenant 3,5 % de MWCNTs. Pour tous les composites étudiés, l'analyse des résultats a montré que les propriétés dépendaient du type de nanoparticule, de la fraction massique utilisée et de l'état de dispersion des nanoparticules dans le composite. L'amélioration de la rigidité des nanocomposites et des composites stratifiés contenant la MMT proviendrait de la bonne solubilité de la montmorillonite dans la résine Elium acrylique et de l'exfoliation des nano-feuillets d'argile. Ces dispositions ont permis la création de fortes liaisons au niveau microstructural et une bonne adhésion interfaciale fibres-matrice, conduisant ainsi, à un meilleur transfert des contraintes internes vers les fibres. La baisse de propriétés dans le cas des composites stratifiés renforcés de Nanostrength® M53 viendrait principalement des agrégats observés dans leurs microstructures. Les composites contenant les nanotubes de carbone détiennent les meilleures performances mécaniques et électriques et cela provient de la grande ténacité des MWCNTs y compris leur grande capacité à conduire l'électricité et de la bonne adhésion fibre-matrice qu'ils permettent. Toutefois, la fraction massique devrait être limitée à 2,5 % pour réduire les agrégats dans la microstructure qui occasionnent la baisse des propriétés mécaniques. Les résultats obtenus sont fortement dépendant des procédés de mise en œuvre utilisés et de ce fait, il n'en demeure pas moins que ces procédés soient améliorés dans le but d'optimiser les propriétés des matériaux composites contenant des nanoparticules. Les propriétés mécaniques obtenues dans ce chapitre seront comparées aux propriétés effectives qui seront évaluées au chapitre 3 par des modèles d'homogénéisation numérique multi-échelle.

Chapitre 3 : Homogénéisation multi-échelle et simulations numériques des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des nanoparticules







Introduction

La première partie de ce chapitre présente la démarche d'homogénéisation multi-échelles adoptée pour la détermination des propriétés élastiques effectives des nanocomposites et composites stratifiés. Les modèles d'homogénéisation par les éléments finis sont d'abord décrits au travers d'organigrammes. Nous avons ensuite procédé à la description des étapes de la démarche d'homogénéisation qui s'appuie sur les logiciels ImageJ et Digimat-FE. Dans la deuxième partie, les étapes de la reconstruction des microstructures qui sont principalement basées sur la caractérisation microstructurale du chapitre 2 seront détaillées. Les microstructures seront reconstruites avec Digimat-FE en fonction de chaque type de nanoparticules. La troisième partie du chapitre traite de l'évaluation des propriétés élastiques des matériaux composites suivant l'ordre de caractérisation établi au chapitre 2. Elle débute donc par la détermination des propriétés des nanocomposites selon la spécificité des nanoparticules utilisées, suivie de la détermination des propriétés des composites stratifiés respectifs, avec Digimat-FE. Les propriétés effectives obtenues seront commentées, discutées et comparées aux données expérimentales.

1. Démarche d'homogénéisation multi-échelles des matériaux composites

L'homogénéisation numérique, par la méthode des éléments finis au moyen de logiciels, utilisée dans cette thèse suit la démarche classique couramment rencontrée dans la littérature [203, 257–259]. Cette démarche consiste à créer d'abord le volume élémentaire représentatif (VER) qui représente la microstructure à caractériser. Les conditions adéquates aux limites sont ensuite appliquées au modèle numérique et enfin, les propriétés sont déterminées en fonction du mode de calcul souhaité. Cette démarche est décrite par des organigrammes qui montrent les étapes de l'homogénéisation multi-échelles conduisant à la détermination des propriétés effectives.

1.2 Organigrammes de l'homogénéisation multi-échelles

L'homogénéisation multi-échelles au moyen du logiciel Digimat-FE est décrite sur deux organigrammes. Le premier organigramme (Figure 3-1) comporte deux étapes d'homogénéisation qui concernent respectivement les nanocomposites et les composites stratifiés. Dans la première étape d'homogénéisation, les microstructures des nanocomposites sont d'abord reconstruites sur la base de la caractérisation microstructurale du chapitre 2. Ensuite, les propriétés (module d'Young, densité, coefficient de Poisson, etc.) de la matrice et celles des nanoparticules sont renseignées. Une vérification est faite au niveau du VER généré pour s'assurer que la fraction volumique effective (v_{eff}) est égale à la fraction volumique de référence (v_{ref}).

La première étape d'homogénéisation est réalisée et les propriétés homogénéisées des nanocomposites sont utilisées pour créer une nouvelle matrice qui sera considérée comme la matrice du composite stratifié. A ce niveau, la fraction volumique des fibres (v_f) devra être équivalente à 55 %. Cette condition tient sa source des travaux de Kinvi-Dossou [20] qui a utilisé le procédé d'infusion pour la mise en œuvre des composites stratifiés fibres de verre /Elium Acrylique. L'auteur a ainsi déterminé une fraction volumique des fibres de verre de l'ordre de 55 %. La deuxième étape d'homogénéisation est réalisée et les propriétés effectives du composite stratifié sont déterminées.

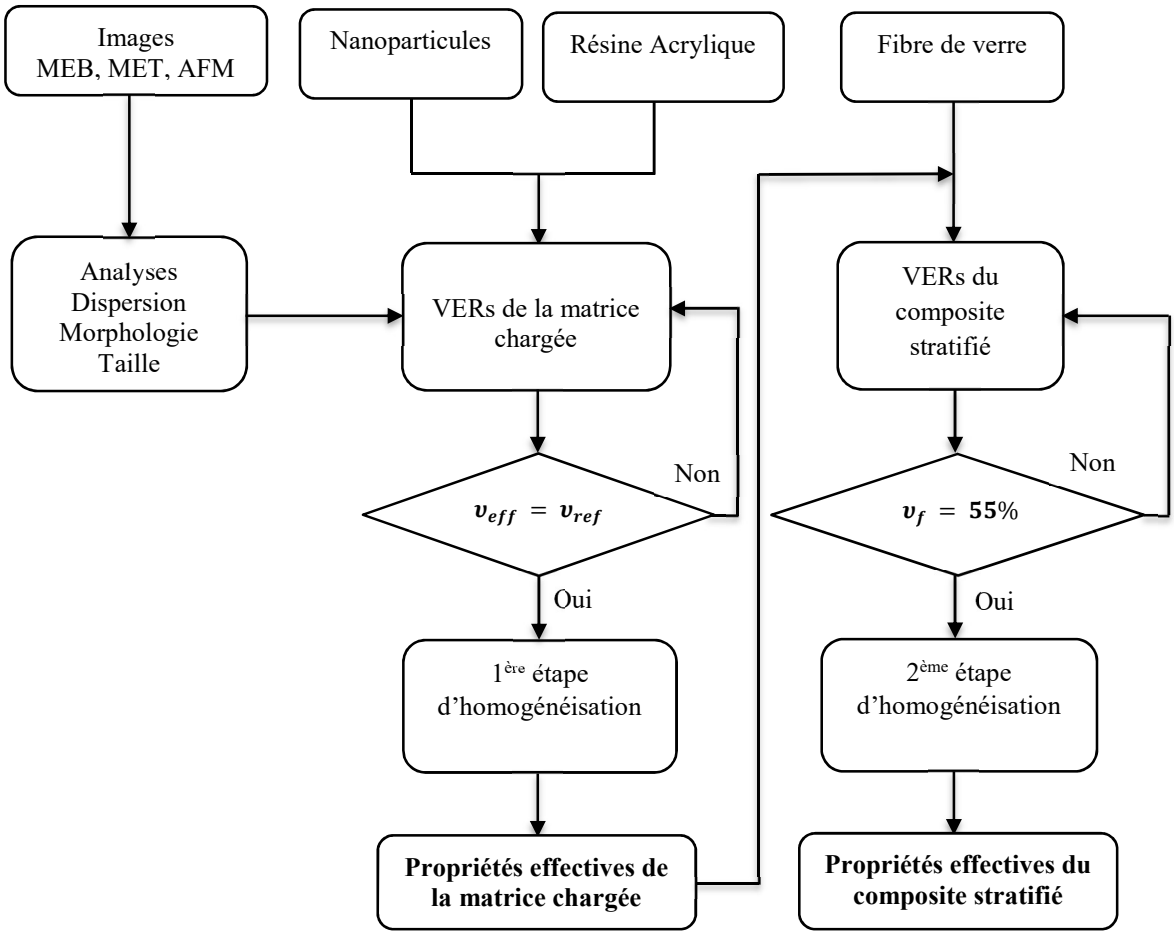


Figure 3-1:Organigramme d'homogénéisation multi-échelles des matériaux composites au moyen de Digimat-FE

Le deuxième organigramme (Figure 3-2) est en quelque sorte une synchronisation des deux étapes d'homogénéisation (Figure 3-1) en une étape, celle du composite stratifié et chargé de nanoparticules. Cet organigramme a été conçu principalement pour être une alternative

d'homogénéisation des composites stratifiés dont les tissus de fibres de verre ont été imprégnés par les mélanges-maîtres, en l'occurrence le mélange Elium/MMT et le Graphistrength® CW2-LA1. Pour ce type de microstructure, il s'agit donc de créer un VER qu'on pourrait qualifier de VER hybride pour lequel, les conditions fixées sur les fractions volumiques effectives (υ_{eff}) des nanoparticules et (υ_f) des fibres doivent être vérifiées au même moment. L'homogénéisation du modèle hybride conduit également à l'obtention des propriétés effectives du composite stratifié.

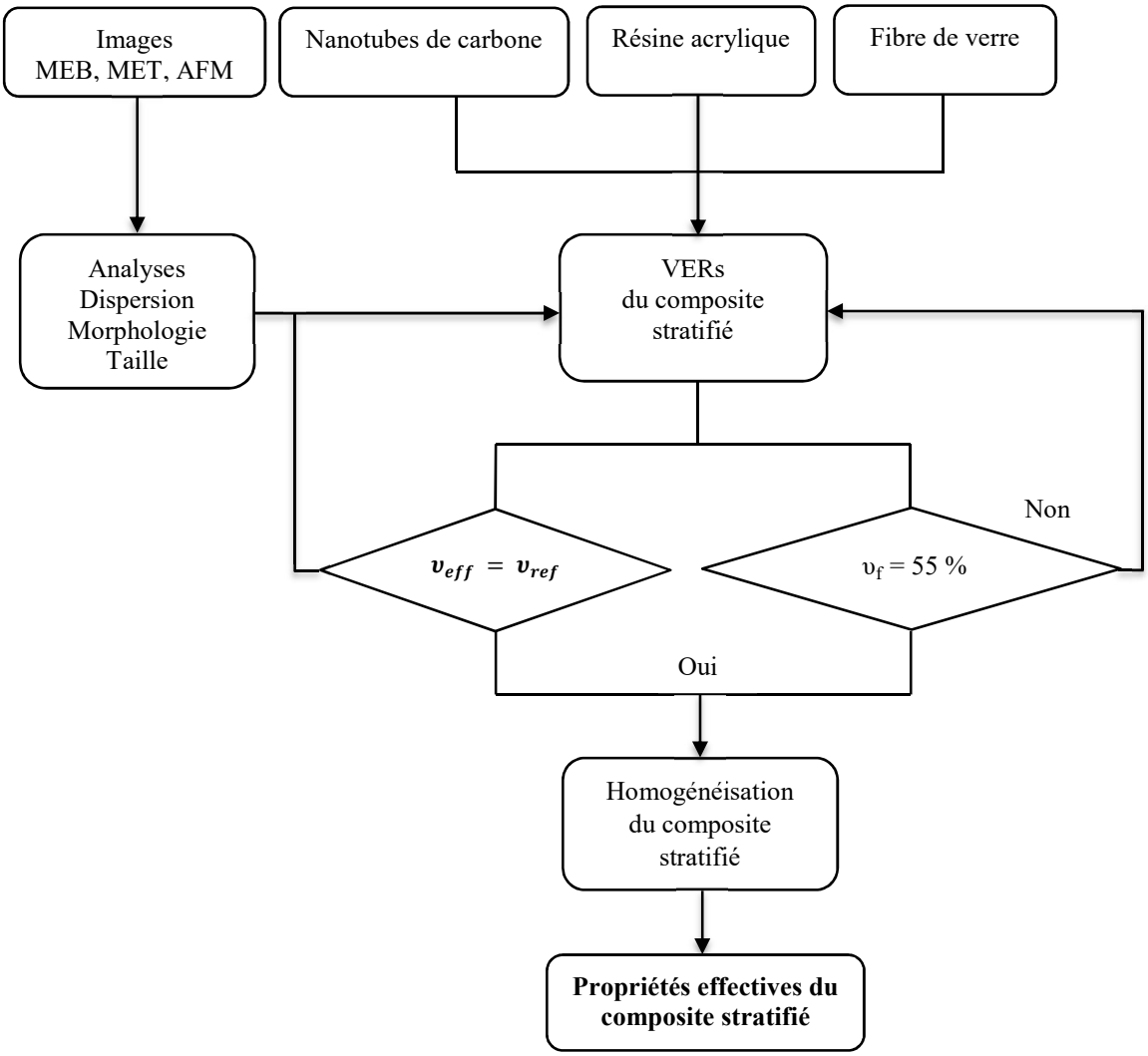


Figure 3-2: Organigramme d'homogénéisation des matériaux composites en une étape

Les deux organigrammes ont été utilisés pour la détermination des propriétés élastiques effectives via une étude mécanique sur Digimat-FE. Les détails concernant les étapes de la modélisation multi-échelles des matériaux composites, ainsi que les conditions aux limites appliquées sur les modèles numériques seront précisés par la suite dans les sections dédiées. La modélisation multi-échelles s'est appuyée principalement sur les logiciels ImageJ et Digimat-FE.

1.3 Description des étapes d'homogénéisation par les logiciels utilisés

1.3.1 ImageJ (outil d'analyse d'image)

ImageJ est un logiciel java du domaine public en accès libre utilisé dans le traitement et l'analyse d'images. Le manuel d'utilisation de ce logiciel a été présenté par Ferreira et Rasband [260]. Du fait de sa facilité d'utilisation et la précision qu'il offre pour les mesures, ImageJ est utilisé dans divers domaines tels que la médecine [261] et la science des matériaux [262]. Pour l'analyse d'image, ImageJ est souvent combiné à d'autres logiciels et à titre d'exemple, Hattori et al. [263] ont formulé une approche d'analyse des protéines intracellulaires et de la localisation subcellulaire en utilisant conjointement le logiciel Cellprofiler et ImageJ. Dans les travaux de Thilagashanthi et al. [264], ImageJ et le MEB ont permis d'analyser le taux d'absorption d'agrégats de noix de coco utilisées dans le renforcement des bétons par la mesure des porosités microstructurales. ImageJ est capable d'effectuer des mesures sur des images MEB et des images TEM de l'ordre du nanomètre telles que mentionnées dans la littérature [262, 264, 265] et de ce fait, il peut donc être un outil approprié pour la caractérisation numériques des nanoparticules utilisées dans notre étude. La Figure 3-3 présente l'interface de ImageJ contenant l'image MET du nanocomposite PMMAC20A1. ImageJ est certes utile pour l'analyse d'image, mais ne permet pas une quelconque reconstruction de microstructures. Notre choix s'est donc porté sur le logiciel Digimat-FE qui est parfaitement dédié à l'étude de matériaux composites.

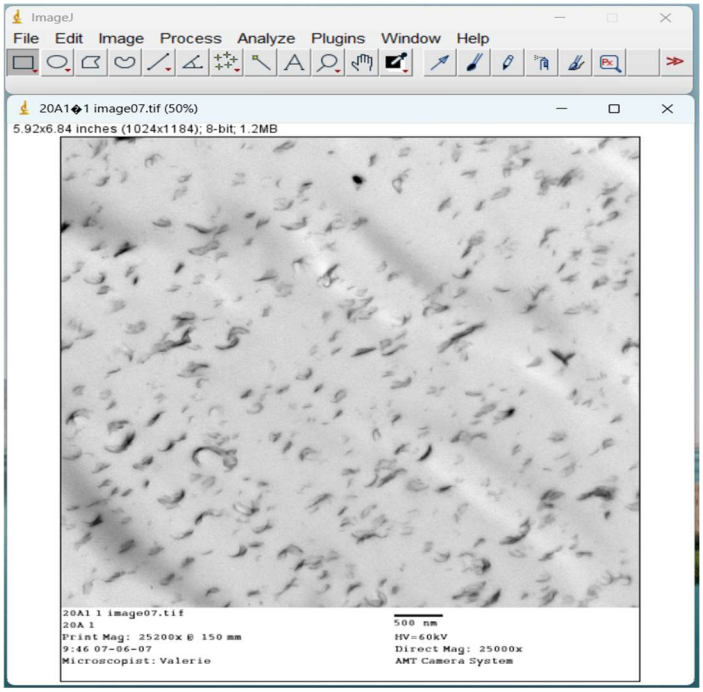


Figure 3-3: Interface du logiciel ImageJ contenant l'image MET du nanocomposite PMMAC20A1

1.3.2 Digimat-FE (outil de modélisation-multi-échelles)

Digimat-FE est un outil de Digimat qui est une plateforme de modélisation multi-échelles dédiée aux matériaux composites et plastiques, et développé par MSC HEXAGON Group [200]. Certaines précisions du champ d'application de cette plateforme ont été faites dans la section 3.3 du chapitre 1. Dans le cas de notre thèse, nous nous sommes intéressés aux modules MF et FE de Digimat qui permettent l'évaluation des propriétés effectives. Digimat-MF (MF désigne *Mean Field*) [181] est un outil d'homogénéisation à champs moyens basé sur l'approche de modélisation semi-analytique d'Eshelby [179]. Digimat-MF permet donc d'avoir une approximation des moyennes de volume des contraintes et des déformations, soit au niveau macroscopique, soit au niveau de chaque phase [179, 180, 182]. Ce module a été utilisé en premier pour la prise en main sur le logiciel mais du fait que l'homogénéisation par les éléments finis donne des résultats plus précis des matériaux composites, c'est plutôt Digimat-FE qui a été le plus utilisé. Digimat-FE (FE désigne *Finite Element*) [201] est un outil d'homogénéisation à champs complets basé sur la méthode de calcul par éléments finis. Le modèle d'éléments finis est construit et soumis à l'analyse en considérant les propriétés des matériaux de chaque phase et de leur microstructure résultante. Digimat-FE est alors utilisé à un niveau microscopique afin de décrire au mieux le comportement du matériau composite par l'analyse directe des éléments du volume élémentaire représentatif (VER). Pour la simulation numérique, Digimat-FE couvre une grande variété de matériaux qui sont principalement les plastiques, les caoutchoucs, les métaux, les céramiques et les matériaux nano-remplis, etc. Il contient également plusieurs géométries capables de représenter plusieurs types de nanoparticules. Le plan de travail de Digimat-FE comporte trois étapes à savoir la création des phases, la génération du VER et le post-traitement des résultats, telles que présentées sur la Figure 3-4. Ces étapes seront succinctement détaillées dans les sections de la reconstruction des microstructures et des calculs des propriétés effectives.

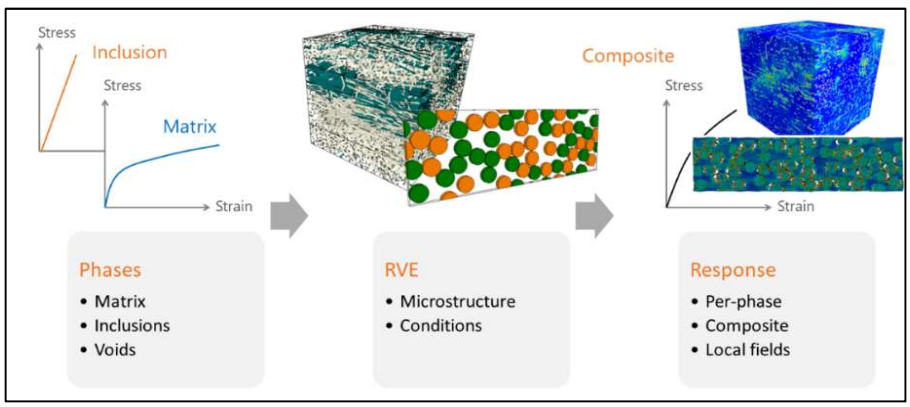


Figure 3-4: Plan de travail avec Digimat-FE [201]

2. Reconstruction des microstructures des matériaux composites

La reconstruction des microstructures a nécessité les informations telles que les tailles, les états de dispersion et la fraction volumique des nanoparticules en plus de leurs propriétés intrinsèques. Le logiciel ImageJ a donc été utilisé en premier lieu pour l'analyse des images issues de la caractérisation microstructurale du chapitre 2 et Digimat-FE a permis ensuite de générer les VERs. Cette section présente d'abord les étapes de la reconstruction des microstructures et se poursuit par la création des VERs des nanocomposites et des composites stratifiés.

2.1 Etapes de reconstruction des microstructures

2.1.1 Description de l'analyse d'images avec ImageJ

Le processus d'analyse d'image avec ImageJ peut être décrit en trois étapes. La première étape consiste à importer l'image à analyser dans ImageJ comme indiqué sur la Figure 3-3. L'échelle de l'image importée est d'abord mise à niveau avec l'échelle de ImageJ pour la précision des mesures après le traitement de l'image. La mise à niveau de l'échelle s'effectue par l'enregistrement de la distance mesurée de la barre d'échelle de l'image et l'unité de mesure. Dans la deuxième étape, la zone à analyser est délimitée à l'aide des outils de sélection (rectangle, ovale, polygone, etc.) et ensuite le niveau de gris est ajusté. La mesure des particules peut être faite par sélection unitaire ou multiple en fonction des paramètres de mesure souhaitées telles que la distance, le périmètre, la surface, etc. Pour la sélection unitaire, les mesures se font particules après particules tandis que dans le cas de la sélection multiple, les particules sont délimitées et affichées dans une couleur différente des autres nuances de gris présentes sur l'image analysée. Dans la troisième partie, les paramètres de mesure préalablement sélectionnés sont édités et le graphe de distribution des mesures est obtenu en fichier PDF ou csv. ImageJ dispose également de plugins qui peuvent être utilisés pour des analyses statistiques au travers de codes de calculs.

2.1.2 Description de la création du VER avec Digimat-FE

La création du VER commence par la création des phases (Figure 3-4) du matériau composite à savoir la matrice, les renforts ou les porosités. Les matériaux de base sont d'abord créés en fonction du type d'analyse envisagé (mécanique, thermomécanique, électrique et thermique) et du comportement étudiés (élasticité, viscoélasticité, élasto-plasticité, etc.). A titre d'exemple les propriétés des matériaux utilisés dans une analyse mécanique en élasticité linéaire sont la densité, le module d'Young et le coefficient de Poisson. Le VER est ensuite créé en fonction

du choix du type de microstructure parmi ceux qui sont prédéfinis dans le logiciel tels que le générique, la fabrique, la mousse, etc.). Après avoir terminé cette séquence, la phase matrice est généralement créée en premier par l'affectation du matériau de base y afférant. Les autres phases (les inclusions et les porosités) sont créées en fonction des paramètres des nanoparticules, tels que la fraction volumique de référence, les formes et les tailles correspondantes, le facteur de forme emprunté de l'anglais « aspect ratio (AR) », l'orientation des inclusions, etc. Les propriétés de l'interphase entre la matrice et les inclusions peuvent être également renseignées à cette étape si la microstructure les nécessite. Le VER est en fin généré sur la base des paramètres des constituants.

Les microstructures des nanocomposites ont été reconstruites en premier lieu pour la validation de la première étape de l'homogénéisation (Figure 3-1). Les microstructures des composites stratifiés seront reconstruites en second lieu pour servir à la deuxième étape d'homogénéisation (Figure 3-1) et à l'homogénéisation en une étape (Figure 3-2). Pour toutes les microstructures reconstruites, une adhésion parfaite a été supposée entre la matrice, les inclusions et les fibres de verre. En adoptant l'ordre d'étude établi au chapitre 2, la phase de reconstruction commence par le cas des nanocomposites PMMA/Cloisites 20A ou 30B.

2.2 Microstructures des nanocomposites PMMA/Cloisites 20A ou 30B

L'étude des nanocomposites PMMA/ Cloisites 20A ou 30B est reportée dans nos travaux référencés Kouassi et al. [238]. Pour le paramétrage de la reconstruction des microstructures, les propriétés du PMMA (Tableau 2-1) et des cloisites C20A ou C30B (Tableau 2-2) ont été utilisées. La désignation des nanocomposites (Tableau 2-3) a été considérée pour les modèles numériques. Deux types d'analyses ont été faites avec ImageJ en s'appuyant sur les images MET (Figure 2-20 et Figure 2-21). La première analyse portait sur l'étude de la dispersion spatiale des nanoparticules par la fonction de Ripley $K(r)$ qui a été implémentée dans un plugin de ImageJ. La deuxième analyse quant à elle traite de la forme et de la distribution des tailles des nanoparticules.

2.2.1 Analyse de la dispersion spatiale avec la fonction de Ripley $K(r)$

La dispersion spatiale des nanocomposites a été effectuée par l'implémentation de la fonction de Ripley $K(r)$ et vue sa spécificité, il convient de parler de la théorie de ladite fonction.

2.2.1.1 Théorie de la fonction de Ripley $K(r)$

La fonction de Ripley $K(r)$, développée par Brian D. Ripley [266], fait partie des méthodes

statistiques d'analyse spatiale qui utilisent la propriété de second ordre de processus basée sur les distances. En effet, les méthodes d'analyses peuvent être classées en fonctions des données utilisées à leur mise en œuvre, à savoir les méthodes basées sur les quadrats et celles basées sur les distances [267, 268]. Pour les méthodes basées sur les quadrats, les données sont des nombres d'individus localisées dans des quadrats de positions de tailles variables comme mentionné dans la littérature [269–271]. L'utilisation de la méthode basée sur les quadrats nécessite une délimitation de zones de comptage et ne permet pas la mesure précise de la position des individus, ce qui en constitue une des limites. Quant aux méthodes basées sur les distances, les données étudiées sont des distances entre des points ou des positions.

Dans un premier temps, une approche descriptive peut être faite sur la connaissance du nombre de voisins autour du point considéré et à cet effet, la méthode de Clark et Evans [272] en est un exemple typique. Un indice de structure spatiale est calculé pour chaque point ou position considérée par rapports aux nombres fixés de voisins plus proches. La structure spatiale peut être alors caractérisée par la comparaison de la valeur moyenne des indices aux valeurs théoriques calculées pour une hypothèse nulle (indépendance des individus ou un processus de Poisson) [273, 274]. Les indices de Clark & Evans conviennent pour l'analyse spatiale de petites placettes d'échantillonnage.

Dans un second temps, certaines méthodes utilisent des moyens sophistiqués tels que les codes de calcul qui relèvent de logiciels pour leur application. De ce fait, ces dernières méthodes sont onéreuses mais ont l'avantage d'analyser un échantillonnage de grande taille. La fonction de Ripley $K(r)$ qui est basée sur la méthode des distances se situe donc dans le second cas de figure. A titre d'exemple, la fonction de Ripley $K(r)$ a été utilisée pour la caractérisation de la structure spatiale d'un semis de points pour plusieurs distances r de la zone d'étude considérée [267, 275]. L'objectif principal de l'utilisation de la fonction de Ripley $K(r)$ est de connaitre avec une grande précision si une distribution spatiale est régulière, aléatoire ou agrégée, telle que reportée dans la littérature [276, 277]. La fonction de Ripley $K(r)$ peut être déterminée par l'expression suivante :

$$K(r) = \frac{A}{N^2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, i \neq j}^{N} k_{ij} \qquad (3\text{-}1)$$

où A et N désignent respectivement la surface de la zone d'étude et le nombre total de points. Le facteur k_{ij} permet de corriger les effets de bords. En effet, pour les points situés près du bord comme le montre la Figure 3-5, le facteur correcteur k_{ij} correspond à une estimation du nombre de points à égale distance qui seraient hors du domaine d'étude. Il est donc déterminé par la relation (3-2) de la page suivante.

$$k_{ij} = \frac{2\pi r}{C_{intérieur}} \tag{3-2}$$

avec $2\pi r$ et $C_{intérieur}$ qui désignent respectivement le périmètre total du cercle de rayon r et la portion de périmètre à l'intérieur de la zone d'étude. En considérant l'équation (3-1), la fonction de Ripley peut être considérée comme homogène à une surface et de ce fait, la courbe $K(r)$ décrit une parabole qui n'est pas toujours facile à interpréter.

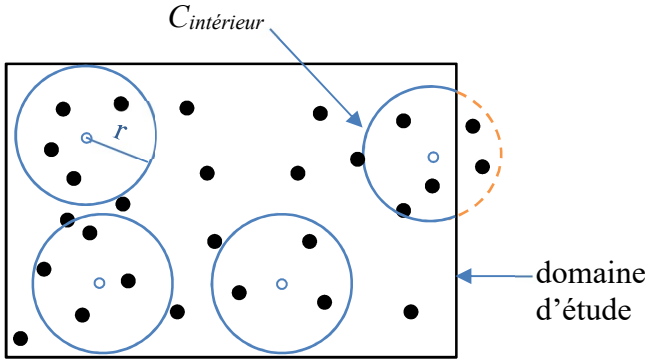


Figure 3-5: Illustration du facteur (k_{ij}) des effets de bords

2.2.1.2 Interprétation de la fonction de Ripley K(r)

Les valeurs calculées de la fonction de Ripley $K(r)$ sont homogènes à un processus de Poisson dont la fonction est égale à πr^2. Par conséquent, la comparaison de $K(r)$ au processus de Poisson permet une interprétation plus aisée de la distribution spatiale étudiée. En fonction donc de la position de $K(r)$, on distingue trois solutions telles que reportées par François Goreaud [267]:

- pour $K(r) \leq \pi r^2$, les points sont répartis à égales distances sur le domaine d'étude et dans ce cas, la distribution est considérée comme régulière ;
- si $K(r) = \pi r^2$, la répartition des points serait aléatoire sur le domaine d'étude, ce qui induit une distribution aléatoire ;
- lorsque $K(r) \geq \pi r^2$, la courbe s'éloigne par-dessus de celle de πr^2 et la distribution est donc qualifiée d'agrégée.

Dans le cas où l'interprétation de la fonction $K(r)$ n'est pas aisée, il en existe d'autres variantes dont la fonction $L(r)$ de Besag et Diggle [278], et cette dernière est définie par l'équation ci-dessous :

$$L(r) = \sqrt{\frac{K(r)}{\pi}} \tag{3-3}$$

Contrairement à la courbe $K(r)$, la fonction $L(r)$ est plutôt homogène à une distance. Dans la pratique, la variante $L(r) - r$ parait plus simple à interpréter d'autant plus que pour un processus de Poisson, sa valeur est égale à 0.

Les distributions agrégées et régulières se situeraient donc respectivement au-dessus et en dessous de l'axe des abscisses r, telles que décrites par Lagache et al. [277] et dont un extrait est présenté sur la Figure 3-6. Quant à la distribution aléatoire, la courbe longe la droite des abscisses de valeur 0. L'analyse de la variante $L(r) - r$ est effectivement simple à interpréter. Dans notre travail, la caractérisation de la dispersion des nanoparticules par la fonction de Ripley $K(r)$ a plutôt été privilégiée.

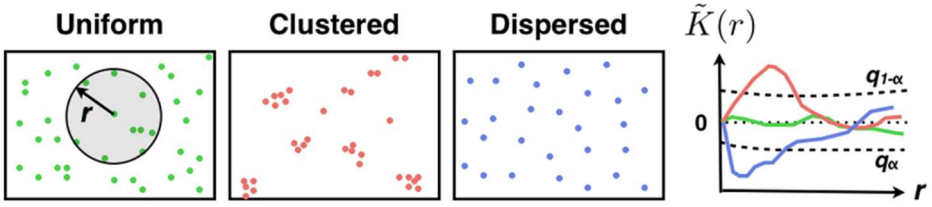


Figure 3-6: Analyse d'un semis de points par la fonction de Ripley $K(r)$ [277]

2.2.1.3 Caractérisation de la dispersion spatiale par la fonction de Ripley $K(r)$

Trois images MET (Figure 2-20 et Figure 2-21) de chaque nanocomposite ont été sélectionnées pour cartographier la distribution des nanoparticules de cloisites (C20A et C30B). Après avoir importé l'image dans le logiciel ImageJ, les coordonnées des nanoparticules de la zone d'analyse sont déterminées à l'aide d'un plugin de ImageJ (http://rsb.info.nih.gov/ij/) au sein duquel la fonction de Ripley $K(r)$ de l'équation (3-1) a été implémentée. La procédure d'implémentation utilisée est celle décrite par Zhang et al. [279]. En procédant ainsi, trois fonctions de Ripley ont été déterminées sur la base des trois images considérées au départ de l'analyse. Les fonctions déterminées sont respectivement nommées f_1, f_2 et f_3 , telles que présentées sur la Figure 3-7 pour la dispersion de la cloisite 20A, et sur la Figure 3-8 pour la dispersion de la cloisite 30B. Afin d'obtenir une dispersion globale des nanoparticules dans la matrice PMMA, la moyenne des trois fonctions a été déterminée et comparée au processus de Poisson sur les mêmes figures.

Sur la Figure 3-7a qui représente le PMMAC20A1, les courbes f_1 et f_2 sont en dessous de la courbe de Poisson tandis que la courbe f_3 oscille légèrement au-dessus. La dispersion est donc régulière pour les deux premières fonctions et aléatoire pour la troisième. Cependant, la moyenne des courbes suit l'allure de la courbe de Poisson et par conséquent, la dispersion du PMMAC20A1 peut être considérée comme aléatoire. Pour le PMMAC20A2 (Figure 3-7b), les courbes se situent en dessous de la courbe de Poisson mais au-delà d'un rayon de $160\ nm$, la courbes f_2 passe au-dessus. La dispersion peut être alors qualifiée d'aléatoire avec des zones partiellement agrégées.

En poursuivant l'analyse, on se rend bien compte que les fonctions de Ripley (f_1, f_2 et f_3) prennent différentes positions par rapport à la courbe de Poisson. En considérant donc les courbes moyennes qui suivent l'allure de la courbe de Poisson, la dispersion du PMMAC20A3 (Figure 3-7c) serait aléatoire avec des points de particules agrégés. La dispersion du PMMAC20A4 (Figure 3-7d) est nettement aléatoire à comparer à celle du PMMAC20A5 (Figure 3-7e) qui présente à la fois des points réguliers et agrégés. Les courbes moyennes de la Figure 3-7f se superposent à la courbe de Poisson, ce qui traduit une dispersion globalement aléatoire de la cloisite 20A dans la matrice PMMA.

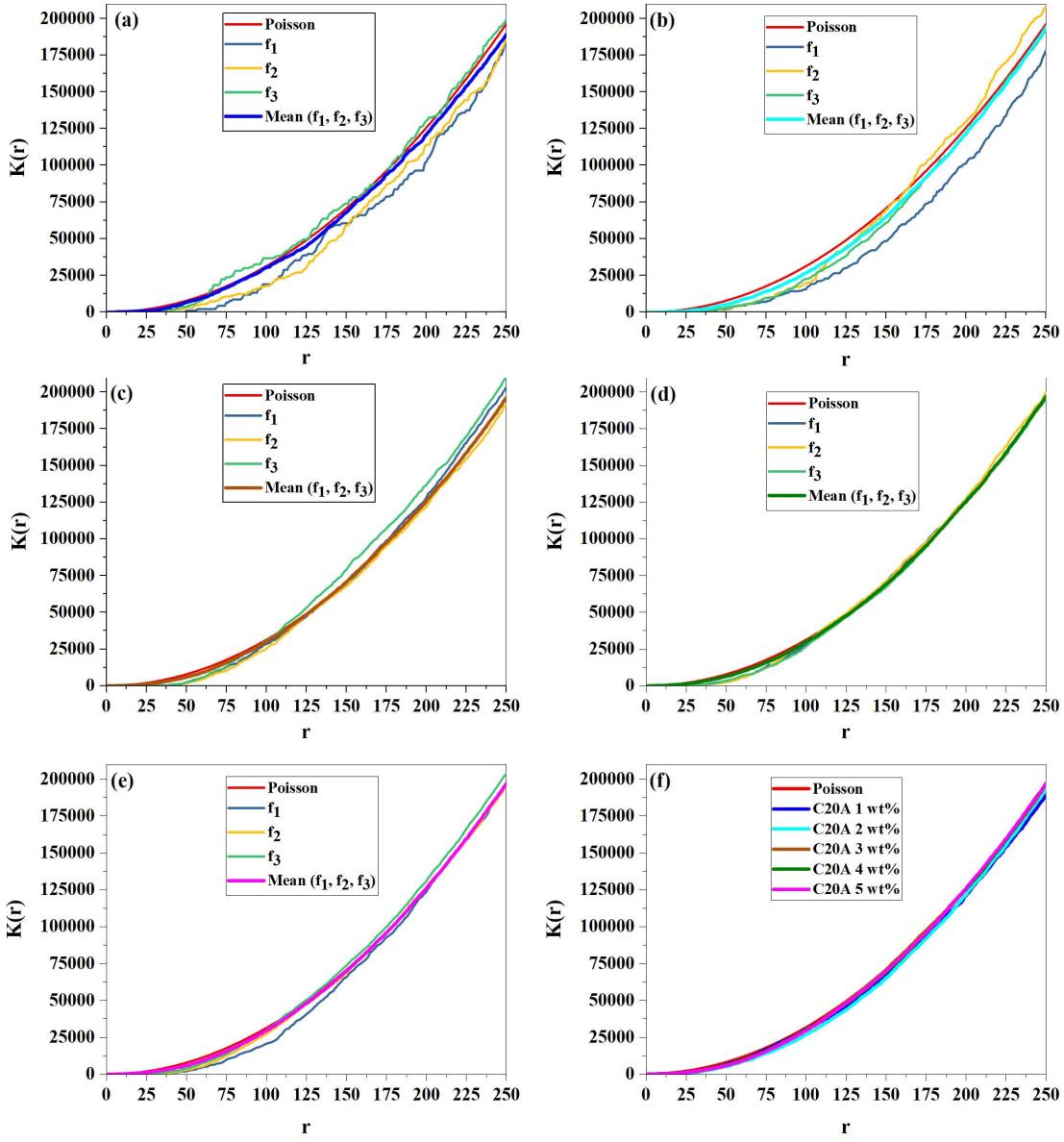


Figure 3-7: Courbes des fonctions de Ripley (f_1, f_2 et f_3) en fonction de la fraction massique de cloisite 20A, (a) PMMAC20A1, (b) PMMAC20A2, (c) PMMAC20A3, (d) PMMAC20A4, (e) PMMAC20A5, et (f) moyenne des courbes[238]

Dans le cas de la dispersion de la cloisite 30B (Figure 3-8), les courbes (f_1, f_2 et f_3) occupent également différentes positions par rapport à la courbe de Poisson. Cependant, les décalages entre les courbes sont plus marqués que sur la Figure 3-7. La Figure 3-8a qui correspond au cas du PMMAC30B1 est l'exemple typique où toutes les courbes se situent au-dessus de la courbe de Poisson. La dispersion est qualifiée d'office d'agrégée pour le PMMAC30B1. Cette observation peut être justifiée sur la base de l'image MET (Figure 2-21a) dont la nuance de gris est moins bonne que les autres.

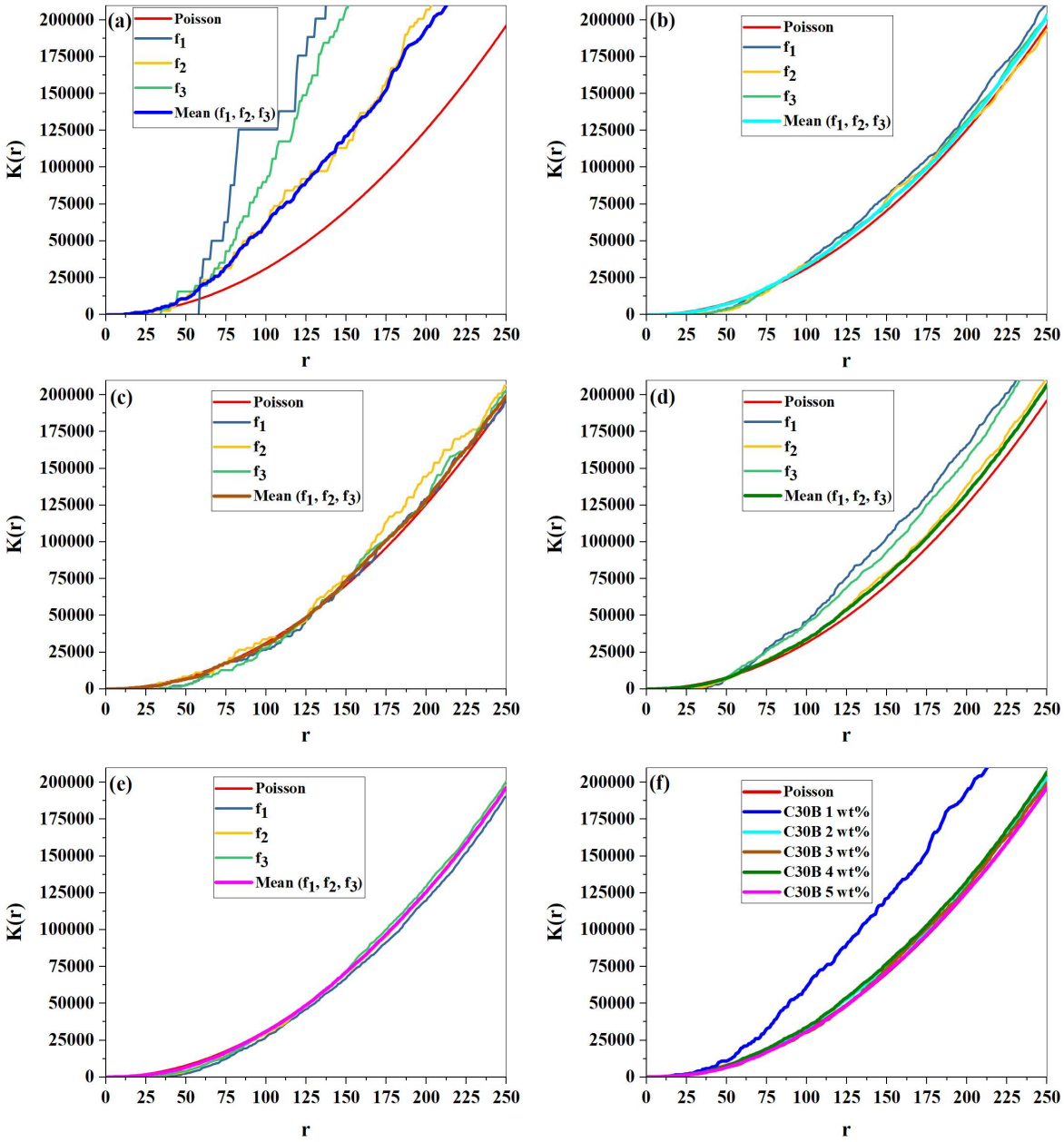


Figure 3-8: Courbes des fonctions de Ripley (f_1, f_2 et f_3) en fonction de la fraction massique de la cloisite 30B, (a) PMMAC30B1, (b) PMMAC30B2, (c) PMMAC30B3, (d) PMMAC30B4, (e) PMMAC30B5, et (f) moyenne des courbes [238]

La Figures 3-8b, c montrent la même allure des courbes moyennes qui coïncident approximativement avec la courbe de Poisson. La dispersion du PMMAC30B2 peut être considérée d'aléatoire, tandis que celle du PMMAC30B3 présenterait partiellement des points agrégés, tout en restant globalement aléatoire. Dans le cas du PMMAC30B4 (Figure 3-8d), la configuration se rapproche de celle du PMMAC30B1 (Figure 3-8a), mais avec des décalages plus réduits entre les courbes. Considérant le fait que la courbe moyenne suit l'allure de la courbe de Poisson, la dispersion peut être considérée comme aléatoire avec des points agrégés par endroits. Quant au cas du PMMAC30B5 présenté sur la Figure 3-8e, la position de la courbe moyenne implique de considérer une dispersion aléatoire. Finalement, les courbes moyennes coïncident avec la courbe de Poisson sur la Figure 3-8f, sauf pour le cas du PMMAC30B1.

L'analyse de la distribution spatiale par les fonctions de Ripley montre une meilleure dispersion de la cloisite 20A par rapport à la cloisite 30B, certainement due à la qualité du seuil de gris des images MET considérées. Le cas isolé du PMMAC30B1 n'entacherait donc pas l'état de dispersion globale des nanocomposites PMMA/Cloisites qui s'apparente à une dispersion aléatoire. La dispersion aléatoire a donc été retenue pour les deux systèmes et sera considérée dans la reconstruction des microstructures avec Digimat-FE (section 2.1.3).

La caractérisation de la dispersion des nanoparticules par la fonction de Ripley $K(r)$ ne permet pas de déterminer les effets de taille des nanoparticules puisque $K(r)$ ne considère que la position de points. Cette limite constitue un des inconvénients de la fonction $K(r)$ relevés par Bolibok et al. [280]. C'est donc pour combler ce déficit que nous avons procédé à une deuxième analyse d'images pour avoir accès à des informations de la microstructure, telles que la forme et la taille des nanoparticules.

2.2.2 Analyse de la forme et de la taille des nanoparticules par ImageJ.

Les étapes d'analyse d'image de la section 2.1.1ont été utilisées. Le cas du PMMAC20A1 (Figure 3-3) est illustré sur la Figure 3-9. Le paramétrage de la zone d'étude (Figure 3-9a) a permis de générer le seuil de gris (Figure 3-9b). Les nanoparticules de couleur blanche sont clairement mises en évidence et l'activation de la sélection multiple conduit à la délimitation et à la numérotation des nanoparticules (Figure 3-9c). Un zoom sur la Figure 3-9c permet de constater clairement les différentes formes et tailles des nanoparticules. En procédant de manière similaire comme décrite par la Figure 3-9, la dispersion des nanoparticules de chaque nanocomposite a été déterminée. L'analyse des images qui en découlent a montré également différentes formes et tailles des nanoparticules et de ce fait, la reconstruction des microstructures ne serait pas aisée.

Deux approches ont donc été formulées pour remédier à cette situation. Dans la première approche, les nanoparticules sont considérées sous la forme de plaquettes (disques) ayant une épaisseur (e) et des diamètres (d_i). L'épaisseur des nano-feuillets d'argile étant d'environ 2 nm selon les données du fournisseur [5]. Quant aux diamètres (d_i), l'hypothèse ci-après a permis leur détermination. Si la surface plane élémentaire des plaquettes (disques) est nommée (A_i), il est alors possible de déterminer le diamètre élémentaire (d_i) correspondant à la surface plane considérée. Le diamètre élémentaire (d_i) peut être alors déterminé par l'expression ci-dessous.

$$d_i = \sqrt{\frac{4A_i}{\pi}} \tag{3-4}$$

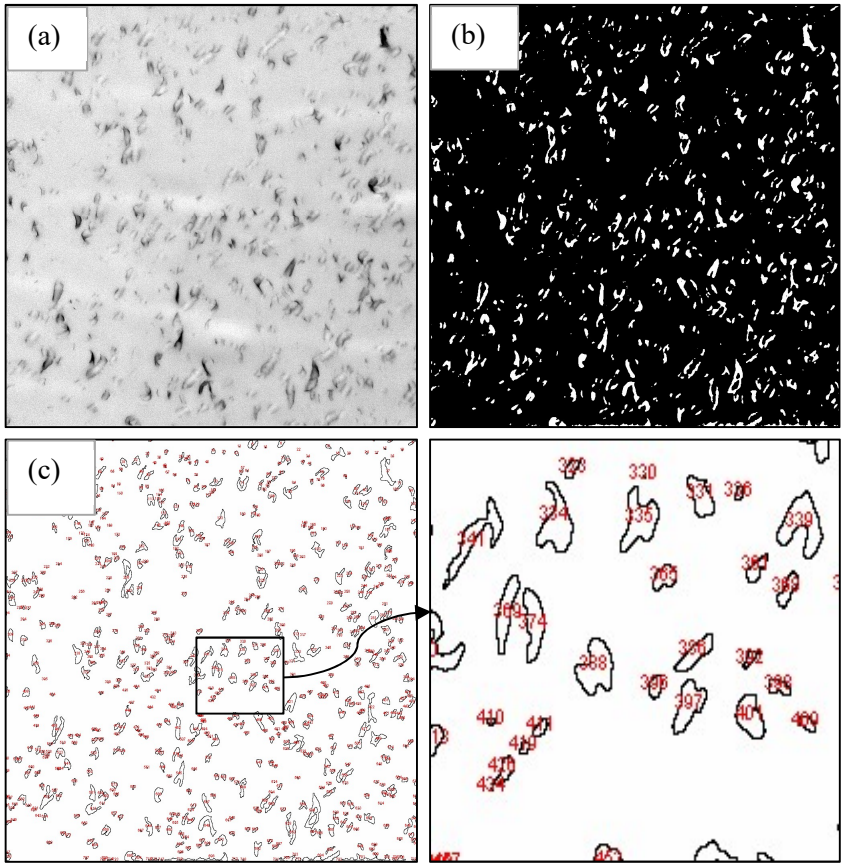


Figure 3-9: Etapes d'analyse des nanoparticules par ImageJ, (a) image MET du PMMAC20A1, (b) génération du seuil de gris et isolation des nanoparticules et (c) numérotation et délimitation des nanoparticules

La détermination des différents diamètres élémentaires a permis d'effectuer une analyse statistique de la distribution des diamètres dont les résultats sont reportés dans le Tableau 3-1. On peut constater que la distribution des diamètres varie d'un nanocomposite à un autre, ce qui n'est

pas surprenant vue l'état de dispersion observé sur la Figure 3-7 et la Figure 3-8. Le cas du PMMAC30B1 fait encore l'exception, il montre les faibles valeurs de diamètres mais détient le nombre élevé de nanoparticules. Cette observation proviendrait du seuil de gris de l'image MET considérée et mettrait également en évidence la bonne miscibilité de la cloisite 30B dans le PMMA. Par ailleurs, les nanocomposites à base de cloisite 30B arborent un nombre élevé de nanoparticules en comparaison à ceux à base de la cloisite 20A. Ce constat pourrait donc justifier l'hypothèse de la meilleure dispersion de la cloisite 30B dans le PMMA. La deuxième approche est quasi-similaire à la première, de sorte que les nanoparticules conservent la même épaisseur de 2 nm avec une représentation sous la forme de prismes. Cette deuxième forme a été considérée sur la base des différentes formes observées à la Figure 3-9c et permettra d'étudier l'effet de la forme des nanoparticules sur les propriétés élastiques effectives. Pour la circonstance, la distribution des tailles des prismes sera la même que celle des plaquettes (disques) (Tableau 3-1). Il importe de signifier que la forme prisme requiert d'autres paramètres que sont : le nombre de côtés, le facteur de forme et l'aire. Ces paramètres seront définis dans la phase de reconstruction des microstructures (section 2.2.3.2).

Tableau 3-1: Distribution des diamètres des nanoparticules de cloisites 20A et 30B

Nanocomposites	Diamètre moyen (nm)	Ecart type (nm)	Diamètre maximum (nm)	Diamètre minimum (nm)	Nombre de particules
PMMAC20A1	68,29	49,80	268,17	6,56	574
PMMAC20A2	91,82	68,61	319,10	6,56	365
PMMAC20A3	35,55	31,78	251,01	3,29	697
PMMAC20A4	96,42	75,93	341,46	6,58	630
PMMAC20A5	96,54	77,80	349,46	6,63	512
PMMAC30B1	0,63	0,89	08,83	0,14	1646
PMMAC30B2	72,05	51,54	338,35	6,56	771
PMMAC30B3	61,96	52,32	338,54	6,56	659
PMMAC30B4	47,86	47,40	348,93	6,56	1122
PMMAC30B5	47,28	47,13	348,03	6,56	1097

2.2.3 Reconstruction des microstructures (VERs)

Les VERs sont créés sur la base des deux types de forme considérés notamment les plaquettes (disques) et les prismes. L'un des éléments indispensables à la reconstruction des microstructures est le facteur de forme des nanoparticules.

2.2.3.1 Détermination du facteur de forme

En général, le facteur de forme d'une particule peut être défini par le rapport de sa longueur ou sa hauteur par sa largeur. Dans ce cas d'étude, le facteur de forme des nanoparticules est donc le rapport de l'épaisseur (e) sur le diamètre (d_i). Compte tenu de la variation des diamètres (d_i), les diamètres moyen (Tableau 3-1) ont plutôt été considérés. Les valeurs calculées du facteur de forme ont été comprises entre 0,021 et 0,056 à l'exception du cas du PMMAC30B1 dont la valeur a été estimée à 3, 14. Cette dernière valeur n'a pas été considérée du fait qu'elle était largement supérieure aux autres. Ainsi, les valeurs de 0,02 et de 0,05 ont-elles été considérées dans un premier temps. Le facteur de forme influence considérablement les propriétés élastiques effectives, telles que reportées dans la littérature [203, 257] où, pour des particules sous forme de plaquettes disques, les meilleures propriétés ont été obtenues pour les petites valeurs du facteur de forme. En prenant en compte cette donnée de la littérature, un autre facteur de forme de valeur 0,01 a donc été choisi pour la comparaison des propriétés effectives. Finalement, trois facteurs de formes respectivement notés AR1= 0,01 ; AR2 = 0,02 et AR3 = 0,05 ont été considérés dans la création des VERs. Ces facteurs de forme sont attribués de facto aux formes des nanoparticules de type prisme. Cependant, la forme prisme nécessite un facteur de forme qui définit son nombre de côtés et à cet effet, la valeur par défaut de 0,25 dans Digimat-FE a été considérée.

2.2.3.2 VERs des nanocomposites PMMA/cloisites 20A ou 30B

Les propriétés du PMMA et des cloisites 20A ou 30 B ont servi à la création des VERs en suivant les étapes ci-contre. La fraction massique ($f_p\%$) des nanoparticules qui varie de 1 % à 5 % est renseignée pour chaque nanocomposite. La fraction volumique ($f_{vp}\%$) des nanoparticules peut être également renseignée en remplacement de la fraction massique et dans ce cas elle est déterminée par l'expression suivante :

$$f_{vp}\% = \frac{f_p\%}{f_p\% + \left(\frac{\rho_p}{\rho_m}\right) \times (1 - f_p\%)} \tag{3-5}$$

où ρ_p et ρ_m désignent respectivement les masses volumiques des nanoparticules et de la matrice PMMA. L'orientation des inclusions est aléatoire et les tailles des nanoparticules sont distribuées du minimum au maximum de leurs tailles (Tableau 3-1) dans le VER. Le facteur de forme a été fixé de sorte que les inclusions aient la même épaisseur dans le VER, quelles que soient leurs tailles (diamètres).

La Figure 3-10 présente trois VERs obtenus de AR1 en fonction des fractions massiques de 1 %, 3 % et 5 % de cloisite 20A, la Figure 3-10a, b, c pour les inclusions de type plaquettes

(disques) et la Figure 3-10 d, e, f pour les inclusions de type prisme. La distribution aléatoire des nanoparticules est mise en évidence y compris la variation des diamètres et des tailles des prismes. Il est clairement visible que le nombre de nanoparticules augmente avec la fraction massique, ce qui est une évidence puisque les VERs ont le même volume à la base. Toutefois, la distribution aléatoire des nanoparticules fait qu'à chaque génération de VER pour une même fraction massique, le nombre de nanoparticules ainsi que les tailles varient.

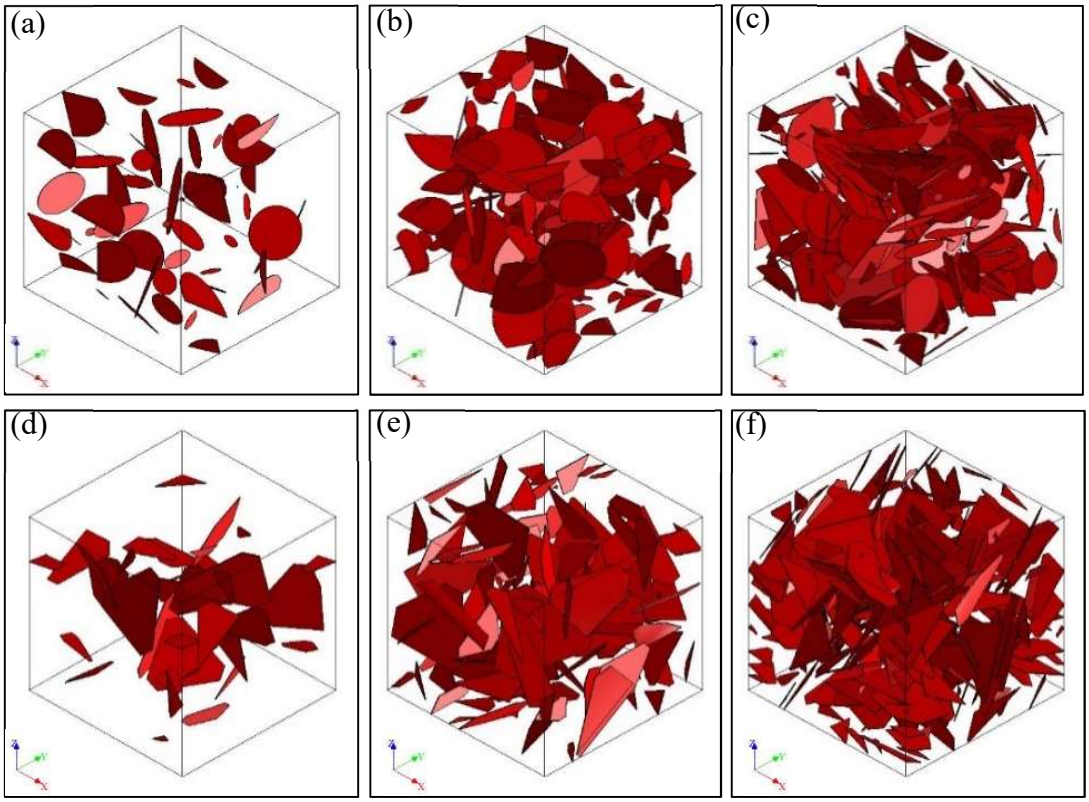


Figure 3-10: VERs des nanocomposites de facteur de forme AR1 : inclusions de type plaquettes (disques) (a) PMMAC20A1, (b) PMMAC20A3, (c) PMMAC20A5 ; inclusions de type prisme (d) PMMAC20A1, (e) PMMAC20A3, (f) PMMAC20A5

Les observations faites sur la Figure 3-10 sont les mêmes pour la Figure 3-11 qui montre les VERs contenant les nanoparticules de cloisites 30B de facteur de forme AR1. Les fractions massiques de C 30B sont également de 1 %, 3 % et 5 % et correspondent respectivement aux Figures 3-11a, b, c pour les inclusions de type plaquettes (disque) et Figures 3-11d, e, f pour les inclusions de type prisme. La distribution aléatoire est aussi observée avec la variation du nombre et des tailles de nanoparticules en fonction de la fraction massique en C30B. Pour chaque nanocomposite, les VERs ont également été générés en fonction de AR2 et AR3. Cependant, il a été constaté que le nombre de nanoparticules a diminué de AR1 à AR3 pour une même fraction

massique.

Le facteur de forme aurait alors un effet sur la distribution des nanoparticules et cet effet mérite donc d'être analysé.

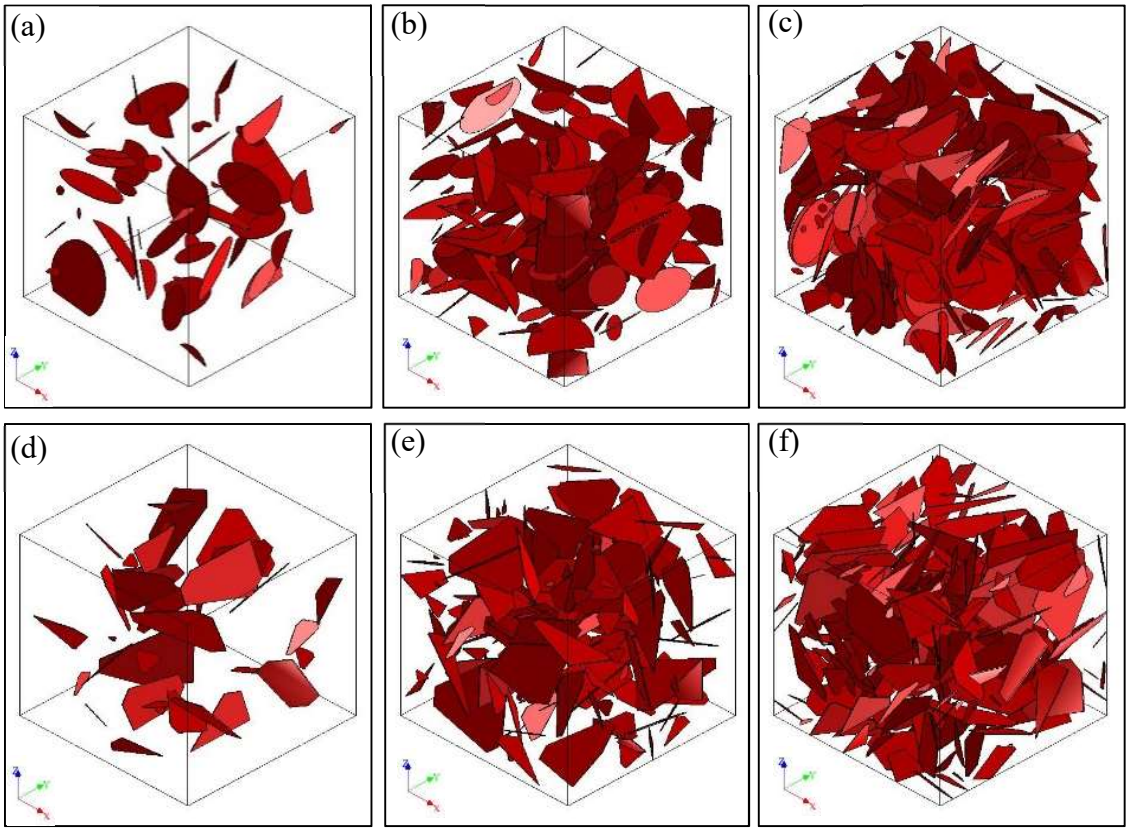


Figure 3-11: VERs des nanocomposites de facteur de forme AR1 : inclusions de type plaquettes (disques) (a) PMMAC30B1, (b) PMMAC30B3, (c) PMMAC30B5 ; inclusions de type prisme (d) PMMAC30B1, (e) PMMAC30B3, (f) PMMAC30B5

2.2.3.3 Effet du facteur de forme sur le VER

Dans la création des VERs, le facteur de forme a été fixé et donc l'épaisseur des nanoparticules est obtenue en fonction de la fraction massique effective et du nombre de nanoparticules générés. Par conséquent, l'augmentation du facteur de forme (de AR1 à AR3) conduit simultanément à l'augmentation de l'épaisseur des nanoparticules et la réduction de leur nombre pour maintenir la fraction massique effective. C'est ce qui est clairement illustré sur la Figure 3-12. Toutefois, les épaisseurs des nanoparticules restent les mêmes pour chaque couple (facteur de forme et fraction massique) considéré.

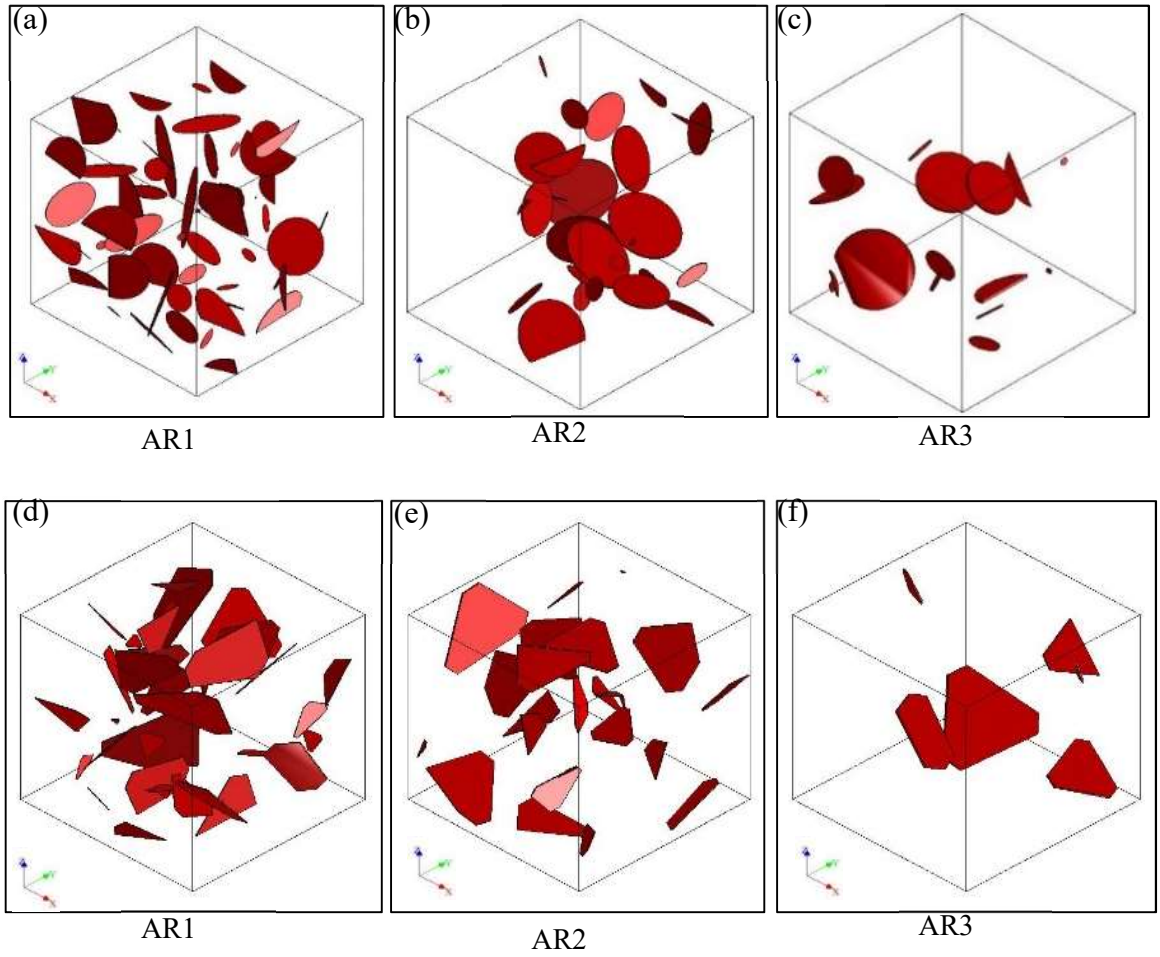


Figure 3-12: Effet du facteur de forme sur le VER, (a, b, c) inclusions de type plaquettes (disques) pour le PMMAC20A1 et (d, e, f) inclusions de type prisme pour le PMMAC30B1

L'augmentation de l'épaisseur pour les facteurs de forme de AR1 à AR3 pourrait traduire une grande probabilité de superposition des nanoparticules dans le VER et cela conduirait à une microstructure agrégée. En effet, l'AR3 a été obtenu pour des fractions massiques de cloisites de 4 % à 5 % et au regard des microstructures réelles correspondantes (Figure 2-20d, e et Figure 2-21d, e), l'hypothèse de la présence d'agrégats dans la microstructure peut être justifiée. L'effet du facteur de forme observé sur la Figure 3-12 pourrait donc impacter le comportement mécanique résultant des VERs sur la base des données de la littérature [203, 257]. Les propriétés élastiques effectives seront donc déterminées en fonction des trois facteurs de forme AR1, AR2 et AR3 afin de connaitre leur impact sur les propriétés élastiques effectives. La reconstruction de la microstructure qui suit concerne celle des nanocomposites à matrice Elium contenant la montmorillonite.

2.3 Microstructures des nanocomposites Elium acrylique /MMT

Pour la reconstruction des microstructures des nanocomposites Elium Acrylique /MMT, on a eu recours à la même méthodologie que celle employée pour les nanocomposites PMMA/Cloisites 20A ou 30B, les cloisites étant des MMT modifiées par des ammoniums quaternaires.

2.3.1 Caractérisation de la dispersion de la montmorillonite

Tout comme dans le cas des cloisites 20A ou 30B, les images MET (Figure 2-22) ont été considérées pour l'analyse des nanoparticules mais ces dernières n'offrent pas une bonne dispersion de la MMT. Il ne serait donc pas judicieux d'utiliser les fonctions de Ripley $K(r)$ sur ces images qui ne présentent que des agrégats de particules. La caractérisation de la dispersion des nanoparticules s'est donc limitée qu'à l'analyse de la forme et de la taille des agrégats et pour cela, les images MET obtenues à une échelle de 10 μm ont été choisies. La Figure 3-13 illustre les étapes de l'analyse de la microstructure d'un nanocomposite contenant 5 % en masse de MMT.

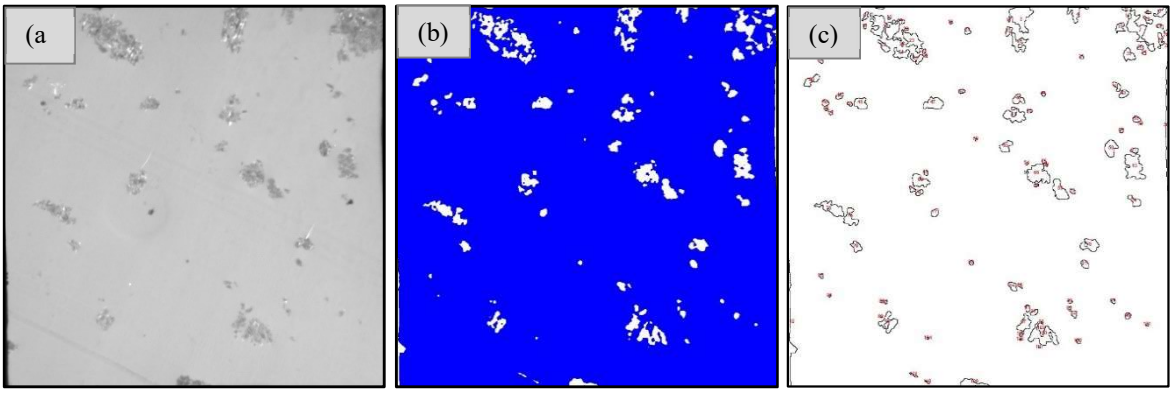


Figure 3-13: Etapes d'analyse des nanoparticules par ImageJ, (a) image MET du nanocomposite E150MMT5, (b) génération du seuil de gris et isolation des nanoparticules et (c) délimitation des nanoparticules

L'analyse de chaque nanocomposite a permis de déterminer la distribution des agrégats, pour lesquels une géométrie sous forme de plaquettes (disques) a été retenue pour représenter les particules, telles que mentionnées dans le Tableau 3-2. Les tailles minimums des agrégats sont identiques et on constate que le taux d'agrégats augmente avec la fraction massique de MMT. L'estimation du taux d'agrégats sur une surface moyenne d'étude d'environ 13781 μm^2 a donné les valeurs de 0,61 %, 2,73 % et 5,39 % qui correspondent respectivement aux fractions massiques de 1 %, 3 % et 5 % en MMT. Si on prend pour référence le taux déterminé à 1 % de MMT, les

taux obtenus à 3 % et 5 % seraient respectivement des multiples d'environ 4,5 et 9 du taux de référence. Cette observation est certes faite à l'échelle micrométrique, mais elle pourrait refléter la faible augmentation du module d'Young des nanocomposites Elium acrylique/MMT en comparaison aux nanocomposites PMMA/ Cloisites 20A ou 30B (section 4.2.4 du chapitre 2). Ces informations à l'échelle micrométrique pourraient mettre en évidence l'état de dispersion des nanoparticules qui seraient probablement agrégées à l'échelle nanométrique. Par conséquent, cette hypothèse sera considérée dans la reconstruction des microstructures.

Tableau 3-2: Distribution des agrégats de montmorillonite dans la matrice Elium acrylique

Nanocomposites	Diamètre moyen (μm)	Ecart type (μm)	Diamètre maximum (μm)	Diamètre minimum (μm)	Nombre de particules	Surface totale de particules (μm^2)
E150MMT1	1,55	0,69	4,33	0,20	54	83,65
E150MMT3	1,37	1,40	7,68	0,20	126	376,49
E150MMT5	2,38	1,71	7,30	0,20	110	742,19

2.3.2 VERs des nanocomposites Elium acrylique/MMT

Tenant compte des observations faites dans la section précédente, les microstructures des nanocomposites Elium acrylique MMT ont été reconstruites suivant deux approches. Dans la première approche, la microstructure a été supposée bien dispersée et une géométrie des particules sous la forme de plaquettes (disques aplatis) a été attribuée aux nanoparticules avec un facteur de forme de 0,02, soit AR2. La variation des tailles des nanoparticules de cloisites C20A (Tableau 3-1) pour les fractions massiques de 1 %, 3 % et 5 % a été également considérée et attribuée respectivement à celle de la MMT aux mêmes fractions massiques. Quant à la deuxième approche, la microstructure a été supposée agrégée et pour ce cas particulier, les paramètres de la première approche sont utilisés mais avec un facteur de forme de 0,05, soit AR3. Les deux types de VERs générés (Figure 3-14) pour lesquels les inclusions sont distribuées de manière aléatoire sont respectivement désignés VER1 (Figure 3-14a) et VER2 (Figure 3-14b) pour les facteurs de forme AR2 et AR3. Pour cet exemple, les VER1 et VER2 contiennent 5 % de fraction massique en MMT. On observe clairement l'effet du facteur de forme qui fait augmenter l'épaisseur des nanoparticules en réduisant de fait leur nombre. Les propriétés élastiques effectives des nanocomposites Elium/MMT seront déterminées sur la base de ces deux VERs.

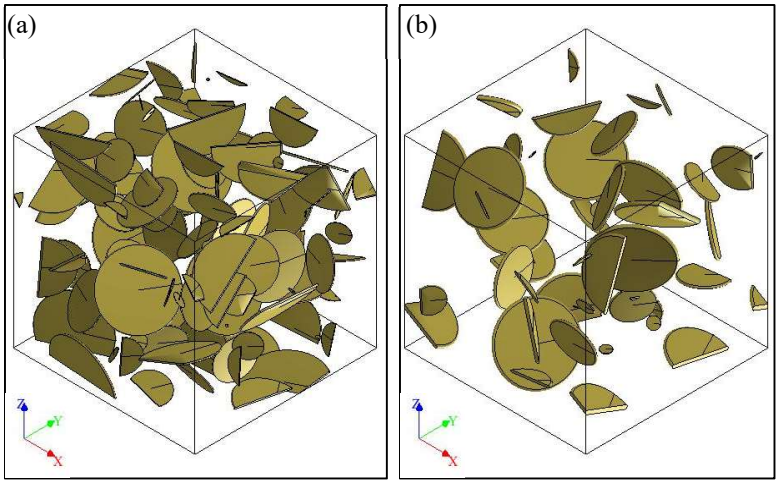


Figure 3-14: Microstructures des nanocomposites à matrice Elium acrylique avec une fraction massique de montmorillonite de 5 %, (a) VER1 avec un facteur de forme de 0,02 et (b) VER2 avec un facteur de forme de 0,05

2.4 Microstructures des nanocomposites Elium acrylique/Nanostrength® M53

Les propriétés de la résine Elium acrylique (Tableau 2-1) et celles des Nanostrength® M53 (NS) (Tableau 2-2) ont été utilisées dans cette section. Pour la caractérisation des microstructures, nous nous sommes basés d'une part sur les images MEB (Figure 2-24) et d'autres par sur les images AFM (Figure 2-25 et Figure 2-26). Les images considérées contiennent beaucoup d'agrégats et de ce fait, la fonction de Ripley $K(r)$ n'a pas pu être utilisée. L'analyse de la dispersion s'est donc limitée à la forme et la taille des nanoparticules. Afin de produire un modèle qui puisse s'apparenter à la microstructure réelle du matériau, une autre analyse AFM a été faite. Il s'agit de la mesure des modules AFM DMT qui sera explicitée dans la section 2.4.3. Toutes ces analyses ont conduit à trois approches de reconstruction de la microstructure respectivement basées sur l'analyse des images MEB, AFM et les mesures AFM DMT.

2.4.1 Microstructures basées sur l'analyse des images MEB

2.4.1.1 Caractérisation des images MEB

Les images MEB (Figure 2-24) ont été analysées par ImageJ et compte tenu de l'état de dispersion qui présente clairement des agrégats, la caractérisation des nanoparticules a été faite en deux étapes (Figure 3-15). La première étape (Figure 3-15a) a consisté à la délimitation des nanoparticules de petites tailles et dans la deuxième étape (Figure 3-15b) les contours des agrégats ont été délimités. A l'image de l'étude de la forme des cloisites 20A ou 30 B (section 2.2.2), une géométrie sous forme de plaquettes (disques aplatis) a été retenue pour décrire la forme des

inclusions. Ainsi, l'utilisation de la démarche de la section 2.1.2 a permis d'obtenir la distribution des diamètres des trois concentrations en NS (Tableau 3-3). Les diamètres augmentent avec la fraction massique en NS mais les valeurs minimums sont approximativement les mêmes. En effet, l'augmentation de fraction massique occasionnerait une grande probabilité d'obtention d'agrégats de nanoparticules et les images MEB en témoignent. Le regroupement des nanoparticules fait que pour une même surface, le nombre de particules identifiées par ImageJ diminue lorsque la fraction massique augmente.

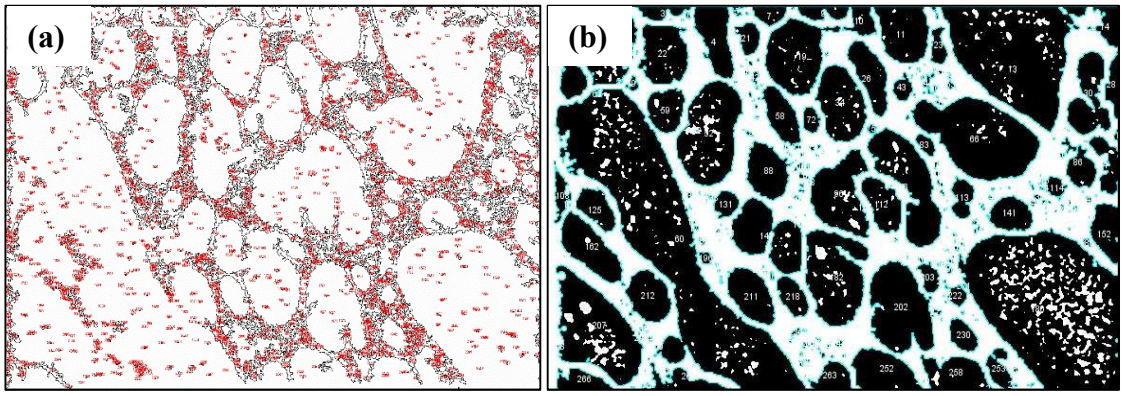


Figure 3-15: Analyse de la dispersion des Nanostrength® M53, (a) délimitation des petites particules et (b) délimitation des agrégats de particules

Tableau 3-3: Distribution des diamètres des nanoparticules de Nanostrength® M53 obtenue par l'analyse des images MEB

Fraction massique des Nanostrength® M53	Diamètre moyen (nm)	Ecart type (nm)	Diamètre maximum (nm)	Diamètre minimum (nm)	Nombre de particules
E150NS05	340,89	346,93	4332,01	94,41	2360
E150NS10	356,91	399,63	5202,31	94,22	2273
E150NS15	374,79	1041,27	41023,14	90,16	2248

2.4.1.2 VERs basés sur l'analyse des images MEB

Le facteur de forme des plaquettes (disques aplatis) a été calculé de la même manière que pour les nanocomposites PMMA/cloisites 20A ou 30B (section 2.2.3.1). Selon les données techniques, les tailles des NS varient de 10 à 100 nm et donc dans un premier temps, une taille de 10 nm a été choisie comme étant l'épaisseur des NS. Les facteurs de forme calculés en fonction des diamètres moyens (Tableau 3-3) varient de 0,026 à 0,029 et le choix s'est évidement porté sur

la valeur de 0,02. Cependant, l'utilisation du facteur de forme 0,02 n'a pas rendu possible la génération de VERs pour les fractions massiques de 10 % et 15 % en NS. L'analyse du message d'erreur de Digimat-FE et l'état de dispersion (Figure 3-15) ont suscité la considération de l'épaisseur des nanoparticules dans la microstructure comme une variable dépendante de la fraction massique en NS. Cette hypothèse traduirait le fait que l'épaisseur des plaquettes augmenterait avec la fraction massique de NS. Alors dans un second temps, les tailles de 20 nm et de 30 nm ont été respectivement considérées comme les épaisseurs des nanoparticules pour les fractions massiques de 10 % et 15 % en NS. Les facteurs de forme déterminés à cet effet sont respectivement de 0,056 et de 0,080. Finalement, les trois facteurs de forme (AR2 = 0,02 ; AR3 = 0,05 et AR4 = 0,08) ont été utilisés dans l'ordre respectif des fractions massiques de 5 %, 10 % et 15 % en NS. Les microstructures obtenues sont présentées sur la Figure 3-16 et on observe de manière évidente la dispersion aléatoire des nanoparticules. Les Figure 3-16a, b, c correspondent respectivement aux fractions massiques de 5 %, 10 % et 15 % en NS et ces dernières mettent en évidence l'effet du facteur de forme qui induit une augmentation de l'épaisseur et une réduction du nombre de nanoparticules. Les VERs obtenus dans cette section seront nommés E150NS1 pour la suite de l'étude.

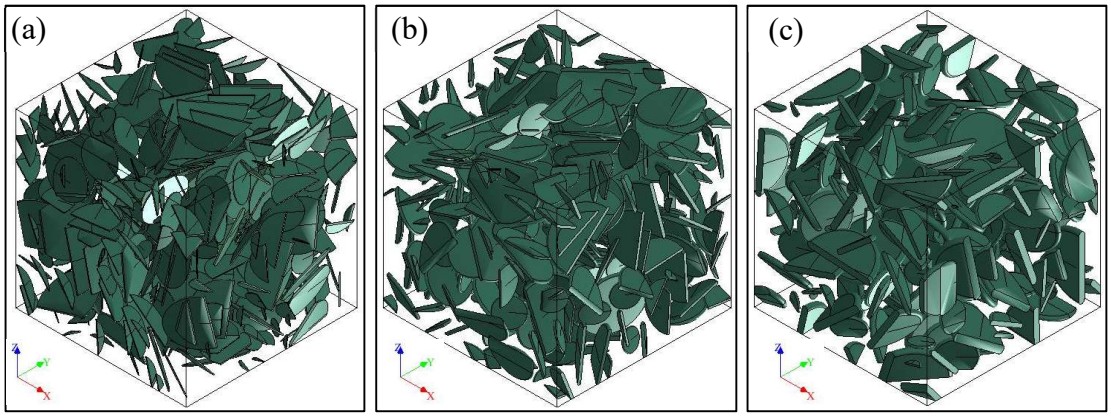


Figure 3-16: VERs des nanocomposites Elium acrylique /Nanostrength® M53 basés sur les images MEB, (a) VER à 5 % de NS, (b) VER à 10 % de NS et (c) VER à 15 % NS

2.4.2 Microstructures basées sur l'analyse des images AFM

Les images AFM (Figure 2-26) ont été considérées. Des mesures ont été faites sur cette microstructure qui représente en fait la nano-structuration des nanostrengths dans la matrice Elium acrylique. Les mesures ont donné une dimension moyenne des cellules de 30 nm avec des espacements inter-cellules respectifs de 30 nm, 15 nm et 5 nm en fonction des fractions

massiques de 5 %, 10 % et 15 % en NS. Cette microstructure est nommée E150NS2 et pour sa reconstruction, la forme sphérique a été attribuée aux nanoparticules. La Figure 3-17 présente les microstructures générées dont la numérotation a, b et c correspond respectivement à 5 %, 10 % et 15 % de teneur en NS. Cette figure affiche une configuration différente de celle observée sur la Figure 3-16 hormis le type de forme de nanoparticules. Il est nettement visible (Figure 3-17) que le nombre de nanoparticules sphériques augmente avec la fraction massique et cela provient du fait que les nanoparticules possèdent le même facteur de forme qui est de 1. On peut également constater le rapprochement des nanoparticules avec l'augmentation de la fraction massique en NS. Cependant, la présente configuration pourrait être assimilée à un cas purement théorique du moment où les microstructures réelles affichent une très grande différence en tailles de nanoparticules (Tableau 3-3). Les VERs de la Figure 3-17 peuvent servir tout de même pour la comparaison des résultats mais la quête de reconstruire une microstructure qui serait très proche de la réalité a conduit à d'autres investigations qui ont porté sur la mesure de modules AFM (DMT modulus) desquels, un autre type de microstructures a été reconstruit.

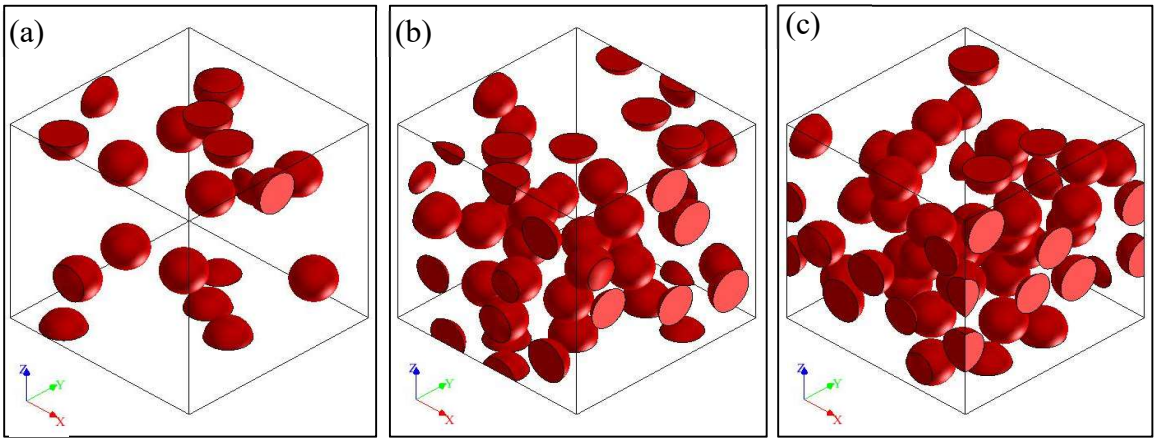


Figure 3-17: VERs des nanocomposites Elium acrylique/Nanostrength® M53 basés sur les images AFM, (a) VER à 5 % de NS, (b) VER à 10 % de NS et (c) VER à 15 % NS

2.4.3 Microstructures basées sur la mesure des modules AFM (DMT modulus)

2.4.3.1 Technique de mesure AFM DMT

Un AFM (Dimension Icon, Bruker) équipé d'un mode de cartographie de propriétés nano-mécaniques quantitatives de force maximale (PFQNM) a été utilisé pour la détermination des modules. La méthode considérée est identique à celle décrite dans les travaux de Young et al. [281]. Les échantillons ont été imagés dans des conditions ambiantes à l'aide de sondes RTESPA-300 de raideur équivalente à 40 N/m. Le mode PFQNM (Peak force quantitative nanoscale

mechanical characterization) a été calibré en utilisant un échantillon de référence en polystyrène avec un module de 3 GPa. La constante de ressort et la sensibilité de déviation de l'encorbellement ont été calibrées avec l'échantillon de référence. Les courbes d'approche et de retrait ont été recueillies à une fréquence de 2 kHz. Pour extraire le module élastique en ajustant la région de contact de la courbe de rétraction près du point de contact, les données ont été équipées du modèle Derjaguin–Muller–Toporov (DMT) [25]. La force appliquée a été ajustée à 20 nN pour obtenir une nano-indentation de l'échantillon à 2 nm. La Figure 3-18 présente la cartographie de l'échantillon contenant 10 % de Nanostrength® M53. Le profil cartographique sur la zone sélectionnée a révélé une diminution du module d'environ 129 MPa, de la valeur moyenne maximale de 2,72 GPa à la valeur moyenne minimale de 2,59 GPa. On voit nettement sur la même figure que les modules élevés et moins élevés correspondent respectivement aux zones moins foncées et à la zone plus foncée. Cette observation pourrait provenir du faible module d'Young des Nanostrength® M53 qui avec un regroupement engendrerait un agrégat de nanoparticules.

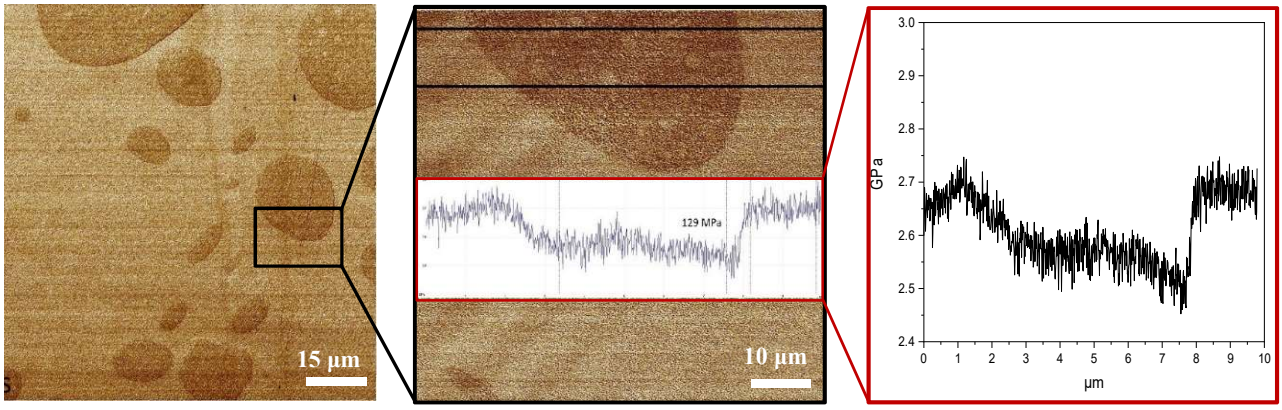


Figure 3-18: Cartographie de modules AFM (DMT modulus) du composite E150NS10/GF

En procédant de manière similaire, environ dix zones sélectionnées ont été analysées pour chaque nanocomposite et la différence de modules observée s'est globalement située entre 120 et 150 MPa. Le Tableau 3-4 mentionne les modules AFM obtenus, pour lesquels, une diminution de module est observée en fonction de la fraction massique de Nanostrength® M53. La perte de module a été estimée à 21,56 %, 24,25 % et 27,84 % respectivement pour les fractions massiques de 5 %, 10 % et 15 %. Toutefois, le module de la matrice Elium acrylique sans nanoparticules est conforme à ceux reportés dans la littérature [34, 41, 282]. La cartographie des microstructures a également permis d'estimer le taux volumique d'agrégats ainsi que leurs tailles pour chaque fraction massique de Nanostrength® M53. Les taux volumiques estimés sont respectivement de 20 %, 25 % et 30 % pour les fractions massiques de Nanostrength® M53 de 5 %, 10 % et 15 % et

la taille des agrégats varie globalement de 3 à 30 µm.

Tableau 3-4: Modules AFM (DMT modulus) du système Elium acrylique Nanostrength

Fraction massique de Nanostrength® M53 (f_{NS}%)	**0 %**	**5%**	**10 %**	**15 %**
Modules AFM DMT (GPa)	3,34 ± 0,04	2,62 ± 0,15	2,53 ± 0,11	2,41 ± 0,09

La microstructure qui découle de l'analyse AFM DMT s'appuie donc sur les modules AFM du Tableau 3-4 et les fractions volumiques estimées. Cette microstructure est désignée E150NS3. Sur cette base, les modules AFM maximaux et minimaux sont assignés respectivement aux modules d'Young de la matrice et des inclusions (agrégats). Les inclusions sont générées en fonction de leurs fractions volumiques sur la plage de tailles des agrégats. La forme sphère-cylindre a été considérée pour les inclusions, telle que présentée sur la Figure 3-19. On y voit bien les agrégats de différentes tailles avec leurs nombres qui augmentent avec la fraction volumique de NS.

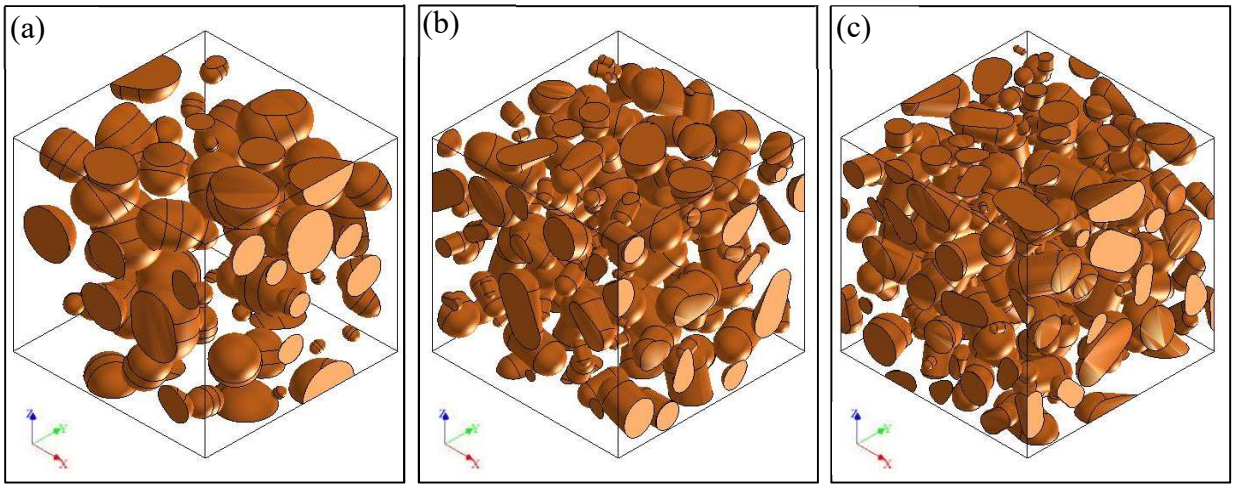


Figure 3-19: VERs des nanocomposites Elium acrylique/Nanostrength® M53 basés sur les modules AFM DMT, (a) VER à 5 % de NS, (b) VER à 10 % de NS et (c) VER à 15 % NS

Les approches de modélisation ont finalement permis d'obtenir trois types de microstructures nommés E150NS1, E150NS2 et E150NS3 qui serviront tous à la détermination des propriétés élastiques effectives des nanocomposites Elium acrylique/Nanostrength® M53.

2.5 Microstructures des nanocomposites Elium/MWCNTs

L'étude des nanocomposites Elium acrylique /MWCNTs suit la même démarche utilisée pour les précédentes études et à cet effet, les images MEB (Figure 2-27) et AFM (Figure 2-28 et Figure 2-29) ont été considérées. La considération de ces images a cependant soulevé quelques contraintes qui nous ont amené à faire d'autres choix pour la reconstruction des microstructures.

2.5.1 Contraintes liées à la dispersion des nanotubes de carbone (MWCNTs)

Contrairement au cas des cloisites 20A ou 30B, des MMT et des Nanostrength, les images considérées (Figure 2-29) ne permettent pas d'analyse avec ImageJ non seulement à cause du seuil de gris mais également du fait de forte présence d'agrégats. En effet, ces agrégats recouvrent quasiment toute la surface des images et cela empêche d'identifier les nanotubes de carbone. Il serait difficile de reconstruire une telle microstructure où les images analysées ne fournissent pas assez d'informations sur la dispersion des nanotubes de carbone. L'alternative a donc été de considérer les données techniques du Graphistrength et celles de la littérature qui traitent des nanotubes de carbone (MWCNTs).

2.5.2 VERs des nanocomposites Elium acrylique/MWCNTs

Selon les données de la fiche technique [223, 232], le Graphistrength est un mélange-maitre de MWCNTs. La reconstruction de la microstructure a été alors basée dans un premier temps sur les agrégats de MWCNTs dont la taille moyenne est d'environ 400 µm avec une distribution variant de 50 µm à 900 µm. En considérant ces informations, une géométrie des particules sous forme de plaquettes ovales a été choisie pour la représentation des agrégats de MWCNTs. Il est également mentionné que le diamètre des MWCNTs varie entre 10 nm et 15 nm avec un facteur de forme très élevé, de l'ordre de 100 à 10000. Selon les données de la littérature, les MWCNTs sont souvent modélisés sous une forme tubulaire incurvée ou droite [10, 13, 247] avec le même ordre de variation de diamètre et de facteur de forme que ceux indiqués pour le Graphistrength. De ce fait, la forme tubulaire incurvée a été considérée d'office puisqu'elle reflète la géométrie réelle des nanotubes de carbone. Quant à la forme tubulaire droite qui peut être assimilée à un cas idéal, sa considération est utile pour la comparaison des résultats. Ainsi, trois formes géométriques ont été considérées, à savoir : une forme de plaquettes ovales, une forme tubulaire incurvée et une forme tubulaire droite pour la reconstruction des microstructures. L'orientation aléatoire des particules a d'abord été choisie. Ensuite, les particules ont été orientées suivant la direction x des VERs, sur la base des observations faites sur les images AFM (Figure 2-29a, b).

La Figure 3-20 présente les trois formes considérées des particules de MWCNTs et les deux orientations choisies pour leurs dispersions dans la matrice Elium acrylique. Cette démarche de reconstruction de la microstructure a conduit à l'obtention de deux types de VERs pour chaque type de forme de particules et pour chaque fraction massique en MWCNTs. Les modèles obtenus ont été tous considérés pour l'évaluation des propriétés élastiques effectives.

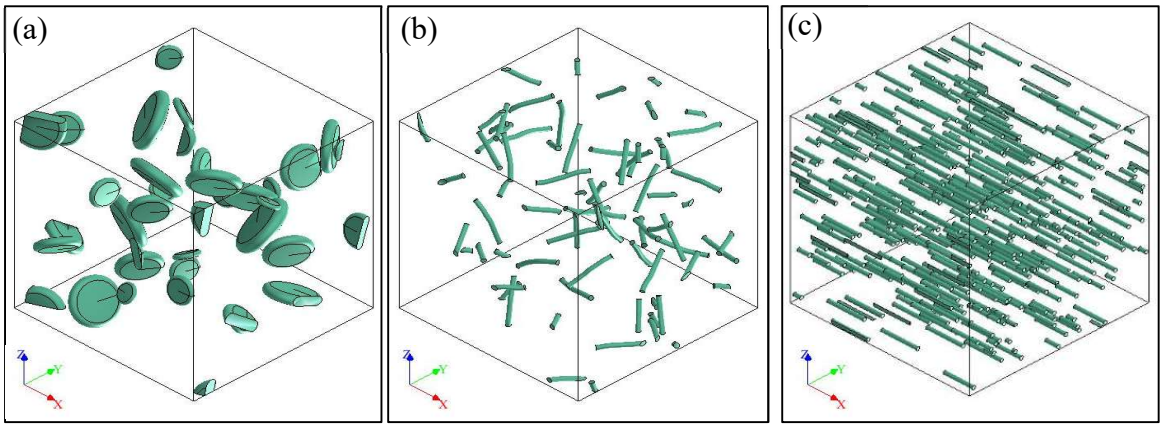


Figure 3-20: VERs des nanocomposites Eliun acrylique/MWCNTs, (a) distribution aléatoire de 4 % d'agrégats de Graphistrength, (b) distribution aléatoire de à 0,5 % de nanotubes de carbone incurvées et (c) distribution de 2 % de nanotubes de carbone orientés dans la direction x

2.6 Microstructures des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique

Les microstructures des composites stratifiés ont été construites pour être utilisées dans la deuxième étape de l'homogénéisation (Figure 3-1) et pour les besoins de l'approche d'homogénéisation en une seule étape (Figure 3-2), basée sur la coexistence des renforts (nanoparticules et fibres de verre) au sein de la matrice Elium acrylique. A cet effet, les propriétés de la résine Elium et des fibres de verre (Tableau 2-1), les dimensions des sections droites des torons (Figure 2-23 et Figure 2-27) et des fibres de verre, les caractéristiques géométriques des tissus de verre taffetas 1 et 2 ont été toutes considérées. Compte tenu de la complexité de la stratification numérique, certaines approches ont été formulées dans la phase de reconstruction.

2.6.1 Approches de construction de la microstructure des composites stratifiés

Les microstructures des composites stratifiés ont été reconstruites suivant deux approches de modélisation. La première approche est purement théorique, car les plis du stratifié ont été supposés sans déformations alors que dans le protocole expérimental de l'infusion sous vide, les tissus sont beaucoup manipulés. Ces actions pourraient engendrer la déformation des tissus.

En effet, le tissu taffetas est assez flexible et le fait que l'entrecroisement des torons ne soit pas cousu, ces derniers ne sont pas totalement maintenus dans leurs positions initiales lors de la découpe des plis et de leur manipulation. Il s'en suit des désalignements et des torsions de fibres qui impacteraient considérablement les propriétés mécaniques, telles que reportées dans la littérature [283–287]. Les défauts couramment rencontrés qui sont souvent les désalignements des fibres devraient être pris en compte dans la reconstruction des microstructures pour approcher au mieux la microstructure réelle. C'est donc sur cette base que s'appuie la deuxième approche de construction. Les deux approches de modélisation sont illustrées sur la Figure 3-21. Les principaux paramètres de la section droite idéale du pli taffetas (Figure 3-21a) sont reportés dans les travaux de Riva et al. [65]. Cette section droite est définie par son épaisseur (b), sa largeur (a = u) et l'écart (g) entre deux torons. Ces paramètres qui caractérisent la section droite du toron peuvent être déterminés au moyen de la microscopie, notamment par le MEB [210]. Dans Digimat-FE [201], les deux paramètres numériques qui représentent les déformations des fibres sont le ratio d'espacement vertical (Figure 3-21b) et le désalignement des torons (Figure 3-21c). Le ratio d'espacement vertical est le rapport entre la hauteur d'une zone de résine introduite entre deux plis et la hauteur du pli. Ainsi, plus le ratio d'espacement est élevé, plus l'épaisseur du composite est élevée. La valeur par défaut du rapport d'espacement des torons est de 0 dans Digimat-FE. Le désalignement décrit la tortuosité du toron et plus il est élevé, plus la tortuosité du toron du sens chaîne est élevée, contrairement à celle du sens trame qui diminue. La même tortuosité est appliquée aux torons pour la valeur par défaut de 0,5. La première approche de modélisation s'appuie donc sur le toron idéal (Figure 3-21a). Quant à la deuxième approche, le ratio d'espacement et la tortuosité (Figure 3-21b) des torons seront considérés.

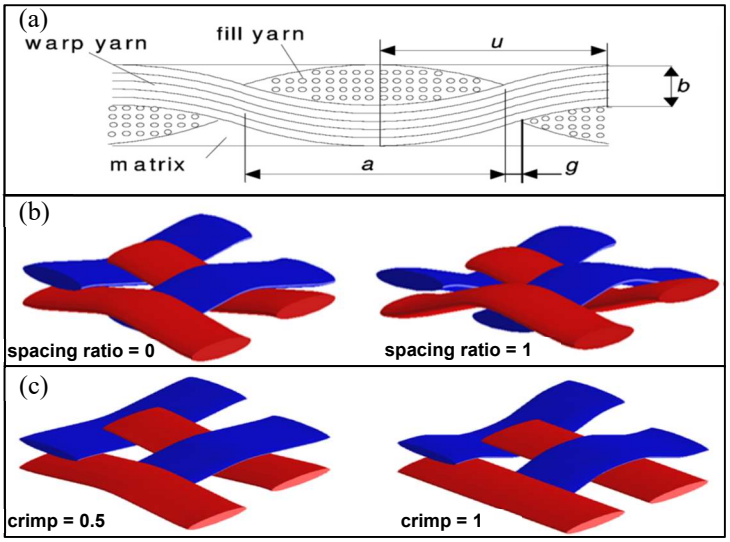


Figure 3-21: Caractéristiques des torons, (a) paramètres idéals du taffetas, défauts des torons dans Digimat-FE : (b) ratio d'espacement vertical des torons et (c) tortuosité des torons.

2.6.2 VERs des composites stratifiés sans les déformations de torons (cas idéal)

La reconstruction de la microstructure comporte trois grandes étapes, à savoir : la création du toron numérique, la génération du pli élémentaire et du composite final (Figure 3-22). Dans la première étape (Figure 3-22a), les propriétés de la matrice et des fibres sont d'abord renseignées. Les caractéristiques des fibres (diamètres, nombre de fils) et les diamètres des torons sont ensuite combinés à la matrice pour créer le toron numérique. La deuxième étape consiste alors à générer le pli élémentaire (2D Woven) en renseignant la périodicité des torons. Pour l'exemple de la Figure 3-22b qui concerne le taffetas 1, la périodicité vaut 7, 8 mm dans le sens chaine comme trame. Le pli élémentaire de deux torons qui en découle a pour dimensions latérales de 8 × 8 mm^2. Quant à la troisième étape, le composite stratifié est finalement obtenu par l'empilement de 4 plis élémentaires orientés à 0/90°, tel que présenté sur la Figure 3-22c. L'épaisseur du modèle numérique avoisine 2 mm et la fraction volumique des fibres est d'environ 55,08 %. En suivant la même procédure, par la considération des paramètres du taffetas 2, on aboutit au modèle y afférant (Figure 3-22d). L'orientation des plis est la même (0/90°) et les dimensions sont de 13,33 × 10 × 2,35 mm^3.

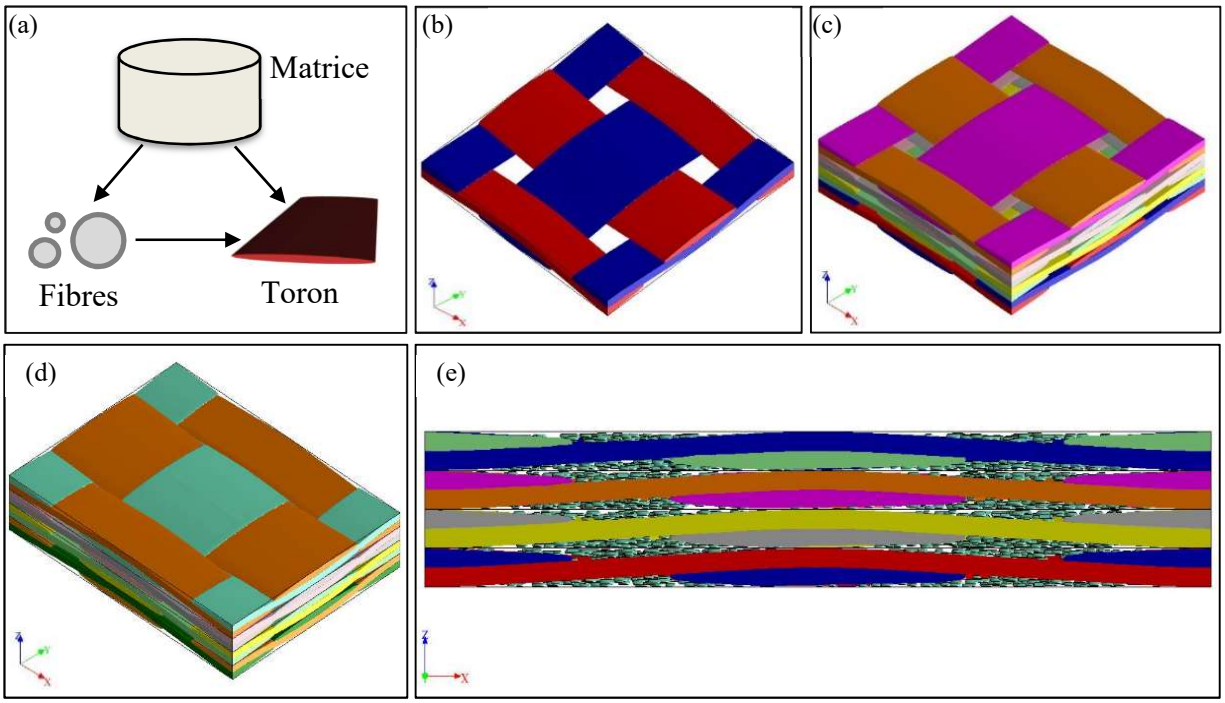


Figure 3-22: Etapes de construction de la microstructure des composites stratifiés, (a) création du toron, (b) pli élémentaire à deux torons du taffétas1, (c) VER du stratifié à 4 plis taffetas1, (d) VER du stratifié à 4 plis taffetas 2 et (e) profil du VER du taffetas 2 contenant des nanoparticules

Les VERs (Figure 3-22c et Figure 3-22d) ont été générés suivant la deuxième étape d'homogénéisation (Figure 3-1). Dans le cas de l'homogénéisation en une seule étape (Figure 3-2), une autre phase est créée pour les nanoparticules à la première étape en plus du toron numérique qui ne contient que la matrice sans nanocharges et les fibres. Le pli élémentaire hybride est créé et le VER du composite stratifié hybride est finalement obtenu par l'empilement de 4 plis élémentaires. Le profil de ce dernier (Figure 3-22e) met clairement en évidence les nanoparticules entre les plis. Il convient de signifier que les VERs de la Figure 3-22 ont été générés en considérant les valeurs par défaut du ratio d'espacement et du désalignement des torons pour les quatre plis élémentaires respectifs. Il constitue donc les VERs de référence et seront nommé VER 1 pour la suite de l'étude.

2.6.3 Prise en compte de la déformation des torons

La reconstruction de la microstructure en considérant la déformation suit les mêmes étapes qui ont conduit à l'obtention des VER 1. Cependant, les paramètres des déformations des torons sont renseignés juste avant que le pli élémentaire soit généré. Pour ce cas particulier, une étude paramétrique a été réalisée pour le VER 1 (Figure 3-22c) du fait que le taffetas 1 soit vraisemblablement le plus flexible des deux tissus utilisés et donc il présenterait la déformation la plus importante. Certains détails de cette étude paramétrique (Figure 3-23) sont précisés dans la section 3.3.2.

Partant du VER 1, le ratio d'espacement a d'abord varié de 0 à 0,25 tout en maintenant le désalignement par défaut. Le pli obtenu a été ensuite empilé par lot de quatre, ce qui a permis de générer le VER 2. La même démarche a conduit à la création du VER 3 pour lequel le ratio d'espacement a été considéré par défaut et c'est plutôt le désalignement qui est passé de 0,5 et 0,75. Les VER 2 et VER 3 viennent donc s'ajouter au VER 1 au compte des microstructures des composites stratifiés. Les profils des trois VERs (Figure 3-23) montrent clairement l'impact de la déformation des torons sur leurs sections droites. On peut constater que la section droite des plis du VER 1 est la même que celle du VER 2 mais l'épaisseur de ce dernier est plus grande du fait que son ratio d'espacement a augmenté. La section droite du VER 3 est différente de celle du VER 1 mais son épaisseur avoisine celle du VER 2. Il est clairement visible que la variation de paramètres entraine l'augmentation de l'espacement entre les plis et à vue d'œil, le VER 2 semble contenir plus d'espaces que le VER 3 qui lui-même contiendrait plus d'espace que le VER 1. En effet, les espacements entre les torons constituent des zones occupées par la résine et les porosités et de ce fait leur augmentation pourrait impacter les propriétés du composite stratifié [124, 135].

L'influence de la déformation des torons sera donc étudiée dans la phase de détermination des propriétés élastiques effectives qui est basée sur les trois VERs.

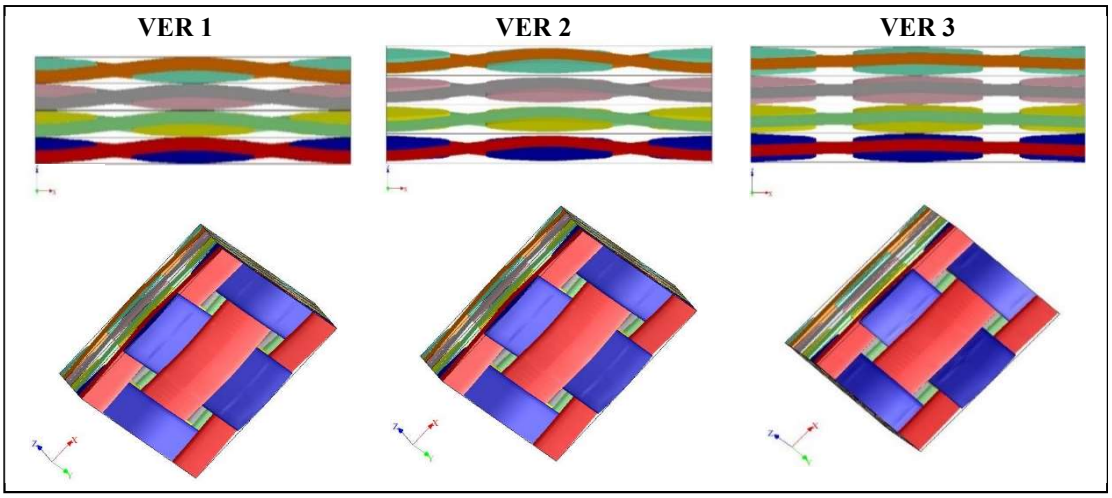


Figure 3-23: VERs des composites stratifiés en fonction des paramètres des torons

3. Détermination des propriétés élastiques effectives des matériaux composites

Les propriétés effectives sont déterminées sur la base des modèles numériques issus des VERs des nanocomposites et ceux des composites stratifiés, dépendamment des nanoparticules utilisées. Les conditions aux limites sont ensuite fixées aux modèles maillés pour permettre le calcul par la méthode des éléments finis.

3.1 Modèles numériques et conditions aux limites

3.1.1 Cas des nanocomposites

La Figure 3-24 présente le modèle numérique du nanocomposite PMMAC201 (Figure 3-10a) obtenu pour le facteur de forme AR1. Sur la base du VER (Figure 3-24a), le modèle numérique (Figure 3-24b) est créé et on voit nettement les traces des nanoparticules aux bords des facettes. Le modèle numérique est ensuite maillé avec des éléments tétraédriques (C3D4), tels que présentés sur la Figure 3-24c. Concernant le maillage, les tailles minimum et indicatives des éléments ont été déterminées dans un premier temps par la sélection automatique dans Digimat-FE. Cependant, il a été difficile voire impossible de mailler les VERs pour les fractions volumiques de nanoparticules comprises entre 3 % et 5 % et d'aspect ratio AR1. Pour résoudre cette difficulté, un ajustement de la taille des éléments a été fait de sorte qu'un point de convergence du maillage soit trouvé. Dans cet exemple, le maillage a donné respectivement des tailles minimum et indicatives de 0,0000137 nm et de 0,00925 nm, donnant ainsi un point de convergence de maillage

situé à environ 46 513 éléments avec 10 015 nœuds [238].

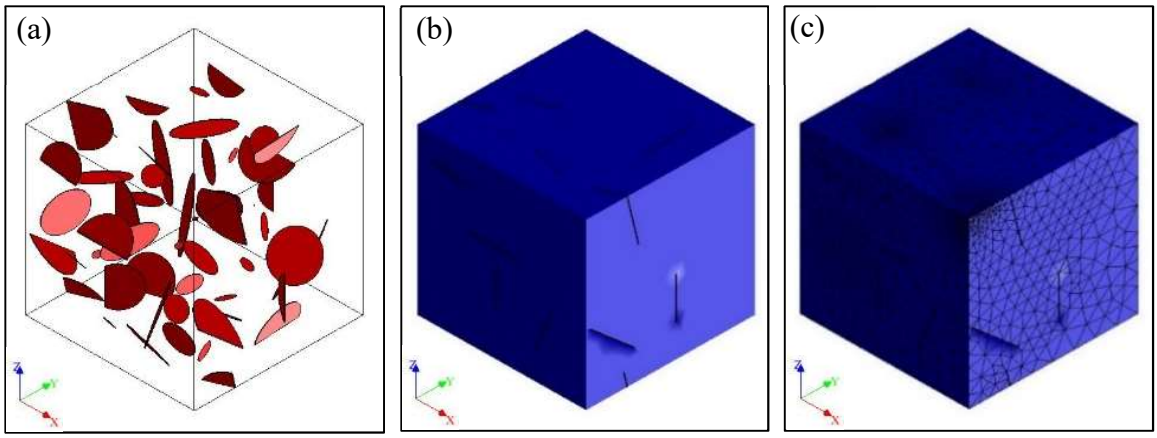


Figure 3-24: Modèle numérique du PMMAC20A1 pour AR1, (a) orientation aléatoire des plaquettes disques, (b) modèle numérique et (c) maillage avec les éléments tétraédriques (C3D4)

Les conditions de calcul dépendent du type d'analyse effectuée et cette précision a été faite dans la section 2.1.2. L'analyse mécanique a été sélectionnée pour l'évaluation des propriétés élastiques effectives et donc les conditions de bords périodiques (PBC) de déplacements ont été fixées sur toutes les facettes du modèle numérique. Les déplacements sont donc périodiques par rapport aux facettes du modèle, et cela est imposé par un ensemble d'équations reliant les degrés de liberté des nœuds situés sur une facette, avec ceux des nœuds correspondants situés sur la facette opposée [288]. Les PBC permettent d'obtenir de meilleures propriétés élastiques effectives surtout pour les VERs de petite taille [289]. Le chargement imposé au modèle numérique a été la traction uni-axiale dans la direction x des VERs. L'évaluation des propriétés élastiques effectives (les constantes d'ingénieurs) a été faite avec le solver Digimat en mode quasi-statique.

3.1.2 Cas des composites stratifiés

Les modèles numériques sont obtenus à partir des trois types de VERs (Figure 3-23). L'exemple de la Figure 3-25a est celui du VER 1 (Figure 3-22c). Le maillage des modèles des composites stratifiés a été effectué avec des éléments de type voxel (Figure 3-25b) et il a été paramétré en fonction du nombre d'éléments suivant chaque direction du modèle numérique, notamment 100 éléments suivant les directions x et y, et 50 éléments dans l'épaisseur (direction z). Le maillage comporte donc 500 000 éléments voxels. En considérant la section droite des torons (Figure 3-23), les modèles numériques du VER 1 et VER 2 représentent un matériau quasi-isotrope transverse tandis que celui du VER 3 représente un matériau orthotrope du fait de différence de tortuosité entre les sens chaîne et trame. Par conséquent, les PBC en termes de

déplacement sont appliqués seulement dans le plan (x, y) et les facettes orientées suivant la direction z sont restées libres. La traction uni-axiale de direction x a été appliquée au modèle numérique et l'évaluation automatique des propriétés élastiques a été faite en mode quasi-statique avec le solver Digimat-FE.

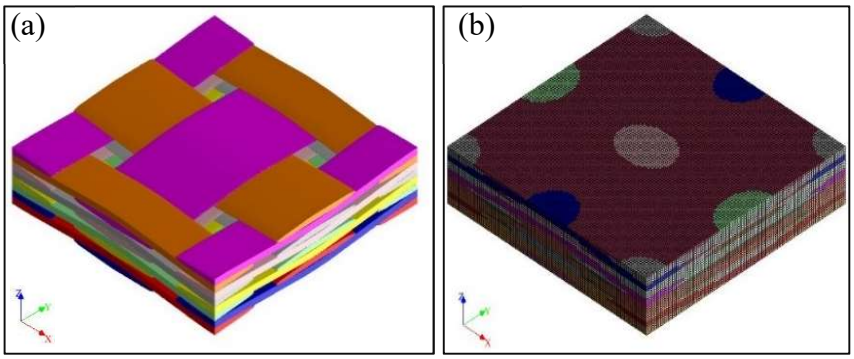


Figure 3-25: (a) Modèle numérique du composite stratifié (taffetas 1) et (b) maillage du modèle numérique avec des éléments de type voxel

Il convient de signifier que le nombre d'éléments de maillage pour les composites stratifiés est resté le même contrairement aux cas des nanocomposites. Les propriétés homogénéisées des nanocomposites et composites stratifiés seront présentées de manière groupée par type de nanoparticules.

3.2 Propriétés élastiques effectives des nanocomposites PMMA/Cloisites 20A ou 30B

Les propriétés homogénéisées ont montré globalement le comportement d'un matériau isotrope et par conséquent, le module d'Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) ont été considérés pour les illustrations. L'effet du facteur de forme des cloisites 20A ou 30B sur les propriétés a tout d'abord été analysé, ensuite nous avons procédé à la comparaison des modules d'Young effectifs et expérimentaux.

3.2.1 Effet du facteur de forme des cloisites 20A ou 30B sur les propriétés élastiques

La Figure 3-26 présente les propriétés des nanocomposites PMMA/C20A ; les Figures 3-26a, c, e pour les inclusions de type plaquette (disque aplatis) et les Figures 3-26b, d, f pour les inclusions de type prisme. Pour chaque facteur de forme, le module d'Young (Figures 3-26a, b) augmente avec la fraction volumique (f_{vp}) des nanoparticules. Une légère augmentation du module d'Young peut être observée pour les inclusions de type prisme (Figure 3-26b) comparativement à celui obtenu pour des inclusions de type plaquette (Figure 3-26a), pour AR1

et AR2. Toutefois, l'ordre de grandeur du module d'Young reste le même. Cependant, le module d'Young diminue de AR1 à AR3 pour les deux types d'inclusion. Les modules de cisaillement (Figure 3-26c, d) évoluent de manière similaire que les modules d'Young. Les inclusions de type prisme (Figure 3-26d) présentent également une légère augmentation du module de cisaillement en comparaison au cas de la (Figure 3-26c. Quant aux coefficients de Poisson (Figure 3-26e, f), les valeurs sont approximativement les mêmes indépendamment de la fraction volumique des nanoparticules et du facteur de forme. Toutefois, quelques variations plus marquantes sont observées pour le facteur de forme AR1. La Figure 3-27 présente les propriétés des nanocomposites PMMA/C30B ; les Figure 3-27a, c, e pour les inclusions de type plaquette (disque aplati) et les Figure 3-27b, d, f pour les inclusions de type prisme. Les observations faites sur la Figure 3-27 sont quasiment les mêmes que celles de la Figure 3-26 .

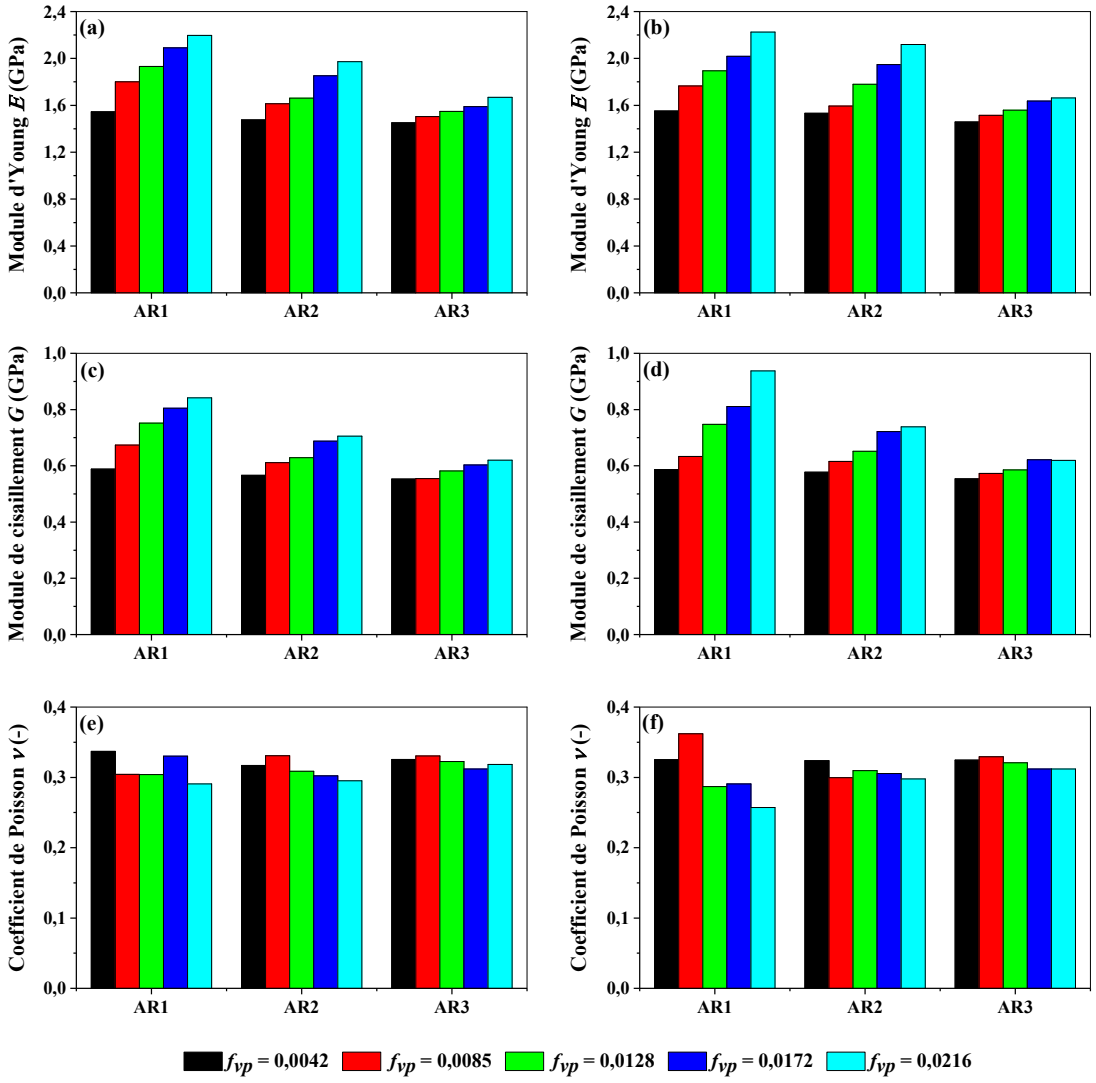


Figure 3-26: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites PMMA/C20A, (a, c, e) inclusions de type plaquette et (b, d, f) inclusions de type prisme

Dans l'ordre respectif des inclusions de type plaquette et de type prisme, les modules d'Young (Figure 3-27a, b) et les modules de cisaillement (Figure 3-27c, d) augmentent avec la fraction volumique des nanoparticules et diminuent de AR1 à AR3. Les inclusions de types primes présentent un léger avantage en termes d'accroissement du module sur les inclusions de type plaquette pour les facteurs de forme AR1 et AR2, ce qui n'est pas le cas pour les coefficients de Poisson (Figure 3-27e, f) qui sont approximativement les mêmes quel que soit la fraction volumique des nanoparticules.

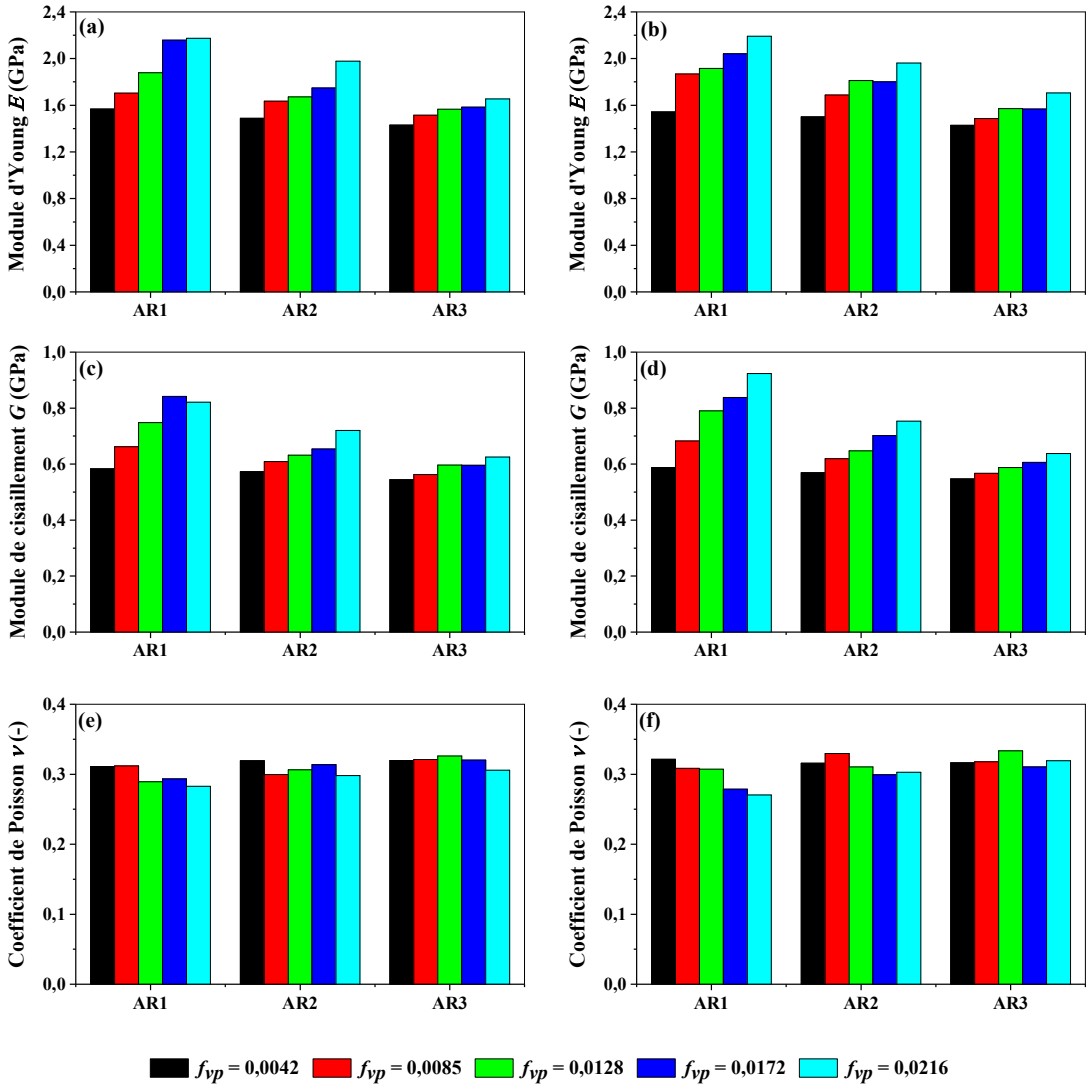


Figure 3-27: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites PMMA/C30B, (a, c, e) inclusions de type plaquette et (b, d, f) inclusions de type prisme

L'analyse des propriétés élastiques effectives (Figure 3-26 et Figure 3-27) montre globalement le même comportement mécanique des nanocomposites PMMA/C20A ou 30B même si de légères variations de modules sont observées. Le module d'Young et le module de

cisaillement augmentent avec la fraction volumique des cloisites (C20A et C30B) et ce comportement est connu des matrices polymères renforcées par des nano feuillets d'argile, tel que mentionné par Vo et al. [228]. En effet, l'augmentation du module est due au module d'Young élevé des cloisites et du fait qu'ils constituent le renfort de la matrice PMMA, plus la fraction volumique augmente dans la matrice PMMA et plus la résistance mécanique devient meilleure [290]. Les Coefficients de Poisson sont restés approximativement les mêmes et cela proviendrait du comportement isotrope des nanocomposites pour les trois facteurs de forme considérés.

Les valeurs les plus élevées du module d'Young et du module de cisaillement ont été obtenues pour le facteur de forme AR1, ce qui est en accord avec la littérature [203] puisqu'il est le moins élevé parmi les trois considérés. La baisse du module d'Young et du module de cisaillement de AR1 à AR3 est probablement due à l'effet du facteur de forme sur les propriétés élastiques effectives qui a été élucidé dans la section 2.2.3.3. En effet, l'augmentation progressive de l'épaisseur des nanoparticules (Figure 3-12), de AR1 à AR3, montrerait une grande probabilité d'empilement de ces nanoparticules et c'est ce qui explique la réduction de leur nombre dans le VER. Plus l'épaisseur des nanoparticules est grande, moins la surface spécifique est importante et par conséquent, l'adhésion interfaciale entre la matrice et les nanoparticules peut s'avérer moins forte. Par ailleurs, l'empilement de nanoparticules pourrait engendrer une microstructure à nanoparticules agrégées qui sont autant de zones de concentrations des contraintes. Les propriétés obtenues pour les deux types d'inclusions sont globalement les mêmes. Les légères variations observées proviendraient de la dispersion aléatoire et des tailles variables des nanoparticules qui engendrent des VERs différents pour une fraction volumique donnée. Quant à la légère augmentation observée pour les modules des inclusions de type prisme, les éléments de maillage pourrait en être la source principale. En effet, pour chaque fraction volumique et pour chaque facteur de forme, les VERs contenant des inclusions de type prisme présentaient un nombre plus élevé de nanoparticules, ce qui a permis d'obtenir beaucoup plus d'éléments de maillage à comparer au cas des inclusions de type plaquette. Toutefois, les propriétés issues des deux types d'inclusions ont présenté le même ordre de grandeur, ce qui signifie que la morphologie des nanoparticules, dans ce présent cas, n'aurait donc pas un grand impact sur les propriétés élastiques effectives. Afin de s'assurer de la précision de la démarche d'homogénéisation utilisée pour l'évaluation des propriétés élastiques effectives, les modules d'Young effectifs ont été comparés aux modules d'Young expérimentaux.

3.2.2 Comparaison des modules d'Young effectifs et expérimentaux

L'évolution des modules d'Young effectifs en fonction de la fraction volumique telle qu'observée sur la Figure 3-26 et sur la Figure 3-27 montre approximativement une droite et à cet effet, une régression linéaire des courbes résultantes a été faite. Sur la Figure 3-28, les courbes linéaires obtenues sont comparées aux données expérimentales présentées sur la Figure 2-31 [5], pour différents facteurs de forme.

Pour le facteur de forme AR1, les courbes des deux types d'inclusion sont légèrement au-dessus des données expérimentales. Les modules d'Young effectifs des nanocomposites PMMA/C20A (Figure 3-28a) sont relativement proches des points expérimentaux.

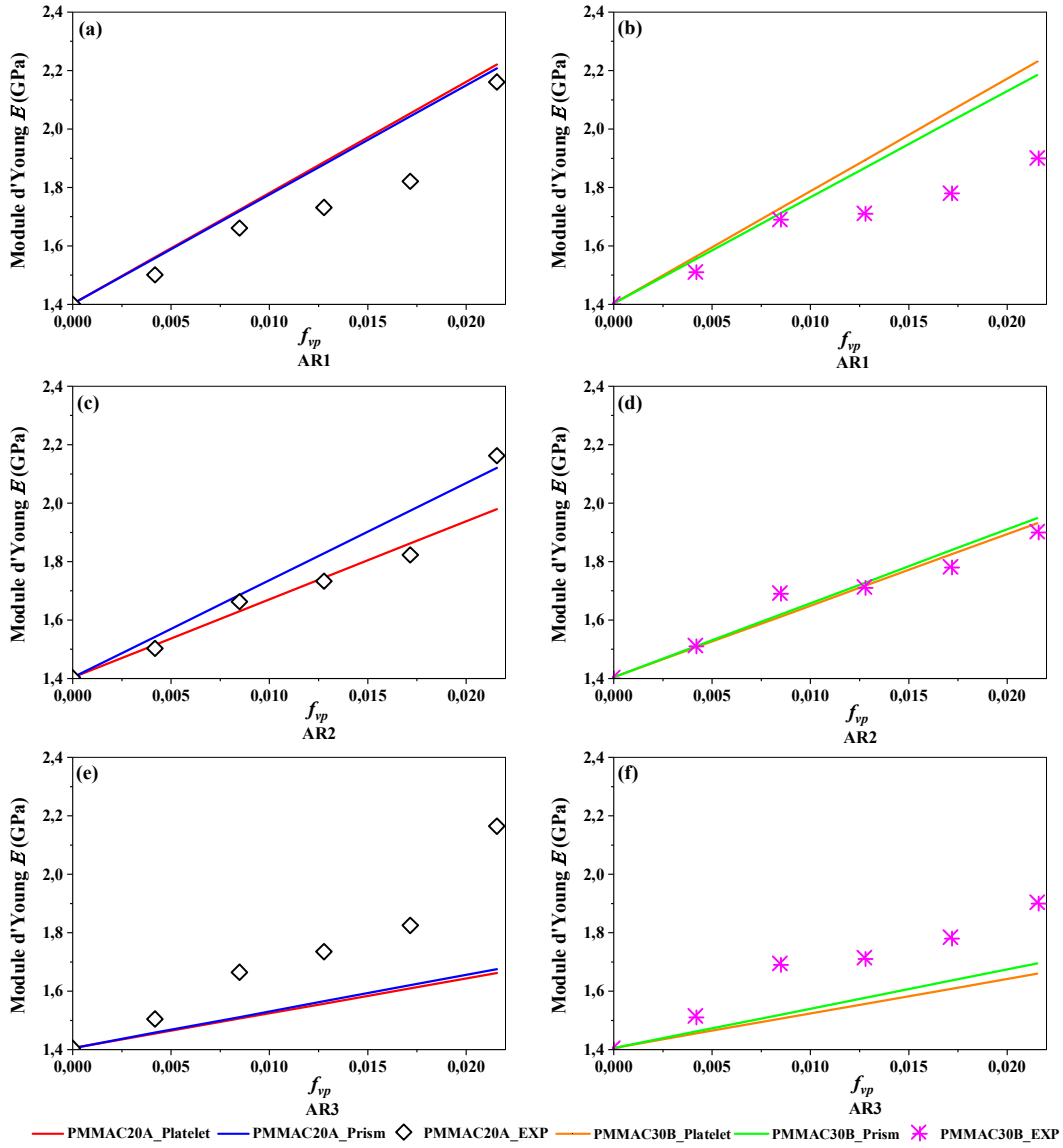


Figure 3-28: Comparaison des modules d'Young effectifs et expérimentaux en fonction du facteur de forme des nanoparticules, (a, c, e) nanocomposites PMMA/C20A et (b, d, f) nanocomposites PMMA/C30B

Pour le facteur de forme AR2, les courbes présentent une différence de pente pour les nanocomposites PMMA/C20A (Figure 3-28c), mais elles sont en accord avec les données expérimentales. Quant au cas des nanocomposites PMMA/C30B (Figure 3-28d), les courbes coïncident globalement avec les points expérimentaux. La comparaison des données est donc meilleure pour l'AR2 que celle de l'AR1. En effet, le facteur de forme AR2 a été obtenu sur la base du Tableau 3-1 et pour les fractions massiques de 1 % à 3 % pour lesquelles les nanoparticules sont exfoliées dans l'ensemble. Pour le facteur de forme AR3, les courbes se retrouvent en dessous des données expérimentales (Figure 3-28e, f). On peut effectivement observer que plus la fraction volumique de nanoparticules augmente, plus l'écart devient grand entre les courbes et les données expérimentales. Cette observation provient de l'effet du facteur de forme qui pour une valeur AR3, conduit à l'augmentation de l'épaisseur des nanoparticules. Il a été mentionné plus haut qu'une épaisseur élevée de nanoparticules pourrait traduire la présence d'agrégats. Cet état de dispersion causerait alors des zones de concentrations de contraintes dues à la faible surface spécifique des nanoparticules et c'est ce qui feraient baisser le module d'Young.

L'analyse comparative effectuée en se basant sur la Figure 3-28 montre que le module d'Young augmente non seulement avec la fraction volumique des cloisites mais également pour le plus petit facteur de forme AR1. Cette observation est conforme aux données de la littérature [203, 257]. Il a été clairement observé que la forme des nanoparticules n'avait pas un grand impact sur les propriétés élastiques effectifs, notamment le module d'Young, du fait que les courbes des deux types d'inclusions se soient quasiment superposées. Le facteur de forme AR2, qui a été calculé sur la base des micrographies réelles de l'état de dispersion, a permis d'obtenir des prédictions proches des données expérimentales. La démarche d'homogénéisation adoptée pour l'évaluation des propriétés élastiques effectives des nanocomposites PMMA/Cloisites peut donc s'avérer efficace, ce qui signifie que les analyses d'images MET aux moyens de la fonction de Ripley $K(r)$ et du logiciel ImageJ ont permis une reconstruction des microstructures (VERs) plus proches des microstructures réelles. D'autres méthodes numériques basées sur l'homogénéisation de VERs peuvent donner des résultats satisfaisants, tels que reportés dans les travaux de Azoti et al. [203, 257, 291]. Toutefois dans ces études, les analyses de microstructures réelles n'ont pas été effectuées. La méthode utilisée dans notre cas peut donc être considérée comme une nouvelle méthode de détermination des propriétés élastiques effectives, telles que reportées dans nos travaux [238]. C'est ce qui nous conforte dans son adoption, dans la mesure du possible, pour la détermination des propriétés élastiques effectives des autres nanocomposites et composites stratifiés à matrice Elium acrylique. L'étude suivante traite des composites stratifiés renforcés de Nanostrength® M53.

3.3 Propriétés effectives des composites stratifiés Elium acrylique/Nanostrength® M53

Les deux étapes d'homogénéisation (Figure 3-1) ont été utilisées dans cette section. Les propriétés des nanocomposites seront d'abord présentées et ensuite, l'étude paramétrique mentionnée dans la section 2.6.3 concernant les trois VERs des composites stratifiés sera bien explicitée. Les propriétés qui en découlent seront comparées aux données expérimentales.

3.3.1 Propriétés élastiques des nanocomposites Elium Acrylique/Nanostrength® M53

La détermination des propriétés élastiques effectives a été faite par utilisation des trois types de VERs générés, à savoir E150NS1 (Figure 3-16), E150NS2 (Figure 3-17) et E150NS3 (Figure 3-19). A titre d'exemple, le modèle du E150NS3 qui contient 20 % d'agrégats est présenté sur la Figure 3-29. La taille minimum des éléments tétraédriques est de 6,5 nm et le maillage comporte 44 539 éléments et 10 819 nœuds.

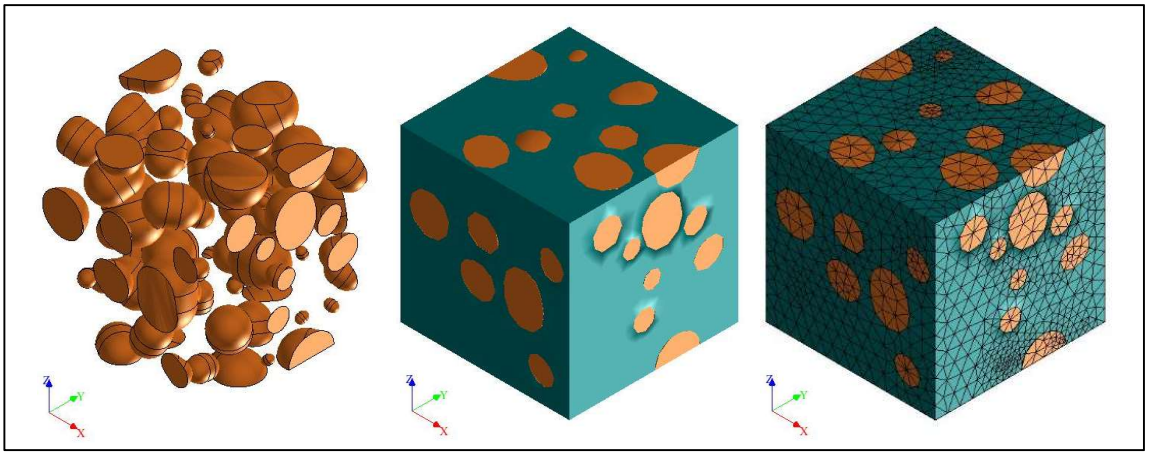


Figure 3-29: Modèle numérique et maillage avec les éléments tétraédriques du nanocomposite E150NS3 contenant 20 % d'agrégats

Les propriétés homogénéisées des VERs montrent globalement un comportement quasi-isotrope et à cet effet, le module d'Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) ont été considérés pour l'illustration, ainsi que les modules AFM DMT (Tableau 3-4) pour la comparaison. La Figure 3-30 présente l'ensemble des propriétés élastiques en fonction de la fraction volumique des Nanostrength® M53. Le module d'Young (Figure 3-30a) baissent avec la fraction volumique de Nanostrength® M53 et cette baisse se présente différemment en fonction des nanocomposites. Les nanocomposites E150NS1 et E150NS3 affichent approximativement la même pente jusqu'à une fraction volumique de 5,3 %, mais au-delà, la courbe du E150NS1 suit l'allure descendante alors qu'un léger plateau est observé pour le nanocomposite E150NS3.

Quant au cas du E150NS2, une allure linéaire descendante est observée. Les courbes des modules de cisaillement (Figure 3-30b) et des coefficients de Poisson (Figure 3-30c) suivent les mêmes allures respectives que celles des modules d'Young.

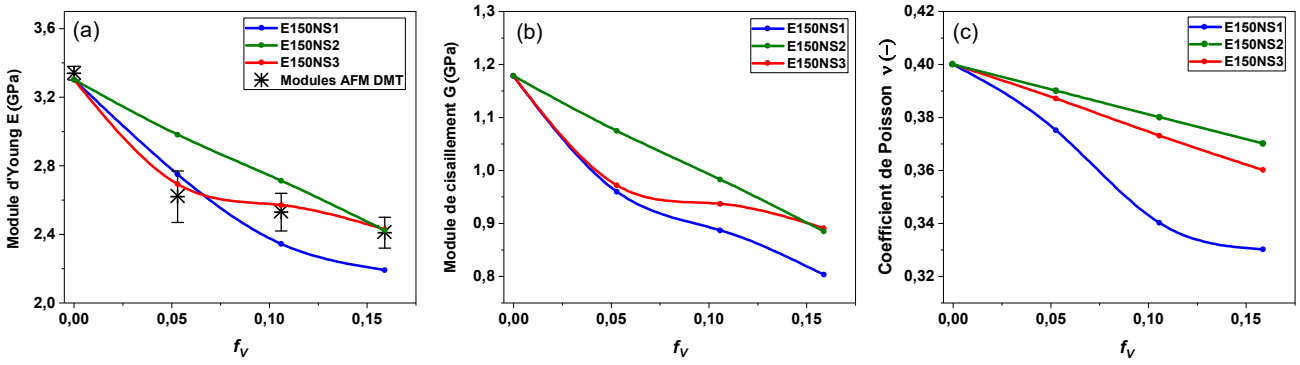


Figure 3-30: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites Elium acrylique/ Nanostrength® M53, (a) modules d'Young, (b) modules de cisaillement et (c) coefficients de Poisson

L'analyse de la Figure 3-30 met en évidence un constat général qui est le fait que les propriétés élastiques baissent en présence des Nanostrength® M53. La baisse des propriétés élastiques effectives peut être attribuée principalement aux Nanostrength® M53 qui possèdent un module d'Young très faible comparativement à celui de la matrice Elium Acrylique. Au regard de la variation des courbes, le facteur de forme des nanoparticules affecterait également les propriétés dont les plus élevées sont celles déterminées à partir du E150NS2. Pour ce dernier, les modules d'Young et de cisaillement coïncident avec ceux du E150NS3 pour la fraction volumique d'environ 16 %. Comme il a été signifié dans la phase de reconstruction, le nanocomposite E150NS2 pourrait constituer un cas idéal. Dans ce sens, il n'est donc pas étonnant de constater l'allure linéaire car cela provient du fait que les nanoparticules de type sphère (Figure 3-17) ont le même diamètre et que seuls les écarts varient d'une fraction volumique à une autre.

Selon les résultats obtenus, les propriétés du E150NS3 sont meilleures que celles E150NS1 (Figure 3-30a). Les modules d'Young du E150NS3 coïncident approximativement avec les modules AFM (DMT) et cela se justifie par le fait que les modules AFM (DMT) ont été attribués aux modules d'Young des matrices et des agrégats (Figure 3-29), respectivement pour les valeurs maximales et minimales. Les modules d'Young du E150NS1 sont les moins élevés au-delà de la fraction volumique de 7 % et cela pourrait être dû au facteur de forme très élevé des nanoparticules de type plaquette (disque aplati) (Figure 3-16). En effet, la variation de taille des nanoparticules et leur facteur de forme élevé font que les surfaces spécifiques des nanoparticules se réduisent et

de fortes zones de concentrations de contraintes apparaissent. Sur la base de la Figure 3-30a, les nanocomposites E150NS3 pourraient donc représenter au mieux la microstructure réelle des nanocomposites Elium acrylique/ Nanostrength® M53.

La comparaison des propriétés élastiques effectives des nanocomposites Elium acrylique/ Nanostrength® M53 avec celles des nanocomposites PMMA/Organoclay met en évidence certaines remarques. Les propriétés évoluent en fonction de la fraction volumique des nanoparticules utilisées. Si les nanoparticules possèdent une rigidité plus élevée que celle de la matrice, l'évolution traduit alors une augmentation et dans le cas contraire, une diminution est observée. Les meilleures propriétés sont obtenues dans les deux cas de figure pour une faible valeur du facteur de forme. A ce stade de l'étude numérique des nanocomposites, ces remarques paraissent fondamentales et elles peuvent constituer une base pour l'étude des nanocomposites à matrice Elium acrylique contenant des nanocharges d'argile MMT ou des nanotubes de carbone (MWCNTs).

3.3.2 Impact de la déformation des torons sur les constantes élastiques effectives

L'impact de la déformation des torons sur les constantes élastiques effectives a été mis en évidence à travers une étude paramétrique qui s'est appuyée sur la Figure 3-23. Cette étude a consisté au remplacement des plis non déformés du VER 1 par d'autres plis déformés jusqu'à l'obtention des VER 2 et VER 3. Pour la bonne compréhension de cette étude, les plis élémentaires ont été désignés en fonction de leur niveau de déformation, tels que reportés dans le Tableau 3-5. La Figure 3-31 présente les différentes étapes de l'étude paramétrique dans laquelle les modules d'Young effectifs moyens sont comparés aux données expérimentales. Le VER 1 qui comporte quatre plis P1 est homogénéisé en premier (Figure 3-31a). Ensuite, les plis P1 ont été successivement remplacés par les plis P2 pour aboutir au VER 2 (Figure 3-31b). Enfin, la Figure 3-31c présente le cas du VER 3 qui est obtenu de la même manière que le VER 2 en remplaçant respectivement les plis P1 par les plis P3.

Tableau 3-5: Désignation des plis des VERs en fonction des déformations des torons

VERs	Ratio d'espacement vertical	Tortuosité	Désignation des plis
VER 1	0	0,5	P1
VER 2	0,25	0,5	P2
VER 3	0	0,75	P3

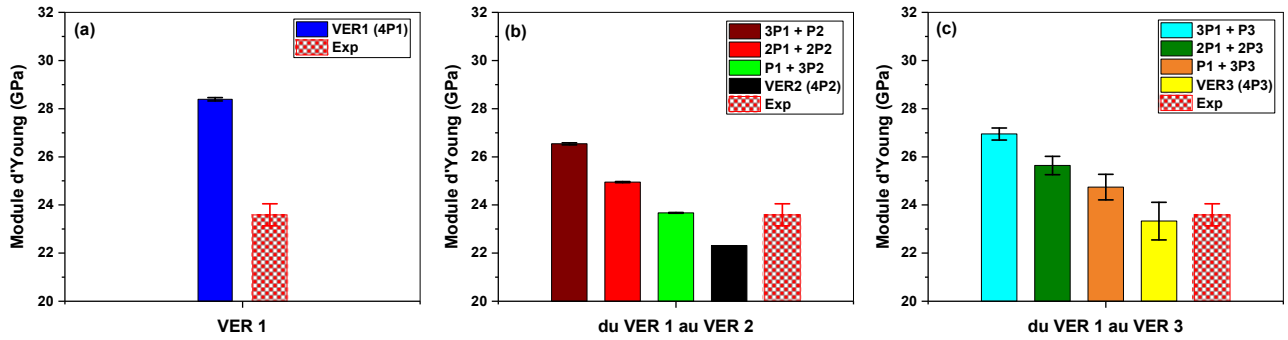


Figure 3-31: Impact de la déformation des torons sur les propriétés élastiques effectives

Les résultats montrent que le module d'Young du VER 1(Figure 3-31a) est le plus élevé et on peut observer un véritable écart avec les données expérimentales. Cette estimation pourrait justifiée le fait que le VER 1 soit un cas idéal, puisqu'à la base il ne comporte aucune déformation. Pour le reste, le module d'Young effectif baisse en remplaçant successivement les plis P1 par les plis P2 ou P3. Sur la Figure 3-31b, le module d'Young du VER (P1 + 3P2) est approximativement égal à celui obtenu expérimentalement, tandis que le VER 2 enregistre le module d'Young le plus faible. En effet, les plis P2 sur lesquels le ratio d'espacement vertical a été appliqué font baisser le module d'Young, mais ce dernier reste quasi-identique dans les sens chaîne et trame pour chaque changement de pli. Au niveau de la Figure 3-31c, la diminution du module d'Young est moins élevée que celle observée sur la Figure 3-31b en considérant l'ordre de remplacement des plis. Cependant, la tortuosité des torons induit une variation progressive du module d'Young dans les deux sens chaîne et trame, et c'est ce qui explique l'augmentation des écarts. Toutefois, le module d'Young du VER 3 est approximativement égal au module d'Young déterminé expérimentalement.

Dans les deux cas de figure, le module d'Young baisse mais en considérant le niveau de baisse, la tortuosité des torons aurait moins d'impact sur les propriétés élastiques que le ratio d'espacement vertical. Il est maintenant évident que le VER 2 contient plus d'espacement que le VER 3 et ce sont ces espacements qui ont occasionné la baisse du module d'Young par la diminution de la fraction volumique des fibres [135]. En effet, les informations recueillies de Digimat-FE ont permis de constater effectivement que la fraction volumique des fibres est passé de 55,08 % pour VER 1, à 45 % puis 40 %, respectivement pour les VER 3 et VER 2. Comme il a été mentionné plus haut, la baisse de la fraction volumique des fibres peut conduire à la baisse des propriétés élastiques du composite stratifié, d'autant plus que les fibres constituent le renfort principal du composite stratifié [23, 26, 282, 292].

Le VER 2 affiche alors les faibles modules d'Young parce qu'il détient la fraction volumique de fibres la plus faible et de ce fait, sa considération serait un cas défavorable. Par ailleurs, en référence au procédé d'infusion (Figure 2-6), la pression d'injection est normale au plan latérale (x, y) des plis et cette disposition pourrait limiter d'office l'espacement vertical de direction z. En considérant ces remarques, le VER 2 ne serait donc pas assez représentatif de la microstructure réelle et par conséquent, le VER 3 a été considéré comme le VER représentatif à côté du VER 1(cas idéal) pour la comparaison des résultats.

Dans l'évaluation des propriétés élastiques des composites stratifiés, les propriétés homogénéisées (Figure 3-30) de chaque type de nanocomposite (E150NS1, E150NS2 et E150NS3 sont attribuées les unes après les autres aux matrices des VER 1 et VER 3. Cette démarche conduit à deux homogénéisations en fonction des deux VERs et pour une facilité de compréhension des résultats, l'homogénéisation des VER 1 et VER 3 sont respectivement désignés H1 et H2. Si on considère que le VER 1 comporte une matrice E150NS1 alors les propriétés homogénéisées du composite stratifié sont désignées E150NS1/GF_H1, comme reportées dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6: Désignation des propriétés homogénéisées des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53

Désignation des nanocomposites	**Désignation de l'homogénéisation**	**Désignation des propriétés homogénéisées des composites stratifiés**
E150NS1	H1	E150NS1/GF_H1
	H2	E150NS1/GF_H2
E150NS2	H1	E150NS2/GF_H1
	H2	E150NS2/GF_H2
E150NS3	H1	E150NS3/GF_H1
	H2	E150NS3/GF_H2

3.3.3 Comparaison des propriétés élastiques effectives aux données expérimentales

Les propriétés homogénéisées des composites stratifiés, notamment la moyenne des modules d'Young effectifs (E_{11}, E_{22}), les modules de cisaillement (G_{12}), et les coefficients de Poisson (ν_{12}), sont comparées aux données expérimentales, telles que présentées sur la Figure 3-32. Les propriétés homogénéisées présentent globalement des allures similaires à celles des nanocomposites correspondants (Figure 3-30). Sur la Figure 3-32a, les modules d'Young effectifs de H1 sont plus élevés que ceux de H2. Si on considère le composite E150NS1/GF, l'écart de modules est d'environ 17,82 %.

Au niveau des composites E150NS2/GF et E150NS3/GF, les écarts observés sont légèrement supérieurs à 17,82 %, mais le constat général est que ces différents écarts restent quasi-équidistants en fonction de la fraction volumique de Nanostrength® M53. Il en est de même pour les modules de cisaillement (Figure 3-32b), à l'exception de l'écart moyen entre H1 et H2 qui est plutôt de 15,65 % en considérant le composite E150NS1/GF. En revanche, les coefficients de Poisson (Figure 3-32c) semblent ne pas être affectés par ces paramètres (les courbes sont presque superposées).

La baisse des propriétés observée sur la Figure 3-32 se présente à deux niveaux. Les propriétés baissent premièrement en fonction de la fraction volumique de Nanostrength® M53 en considérant les données de H1. Ce niveau de baisse est consécutif à la diminution des propriétés de la matrice Elium acrylique en présence des Nanostrengths (Figure 3-30). Puisque les modèles de H1 possèdent la même fraction volumique de fibres alors, la résistance mécanique ne dépend que des propriétés de la matrice. La diminution des propriétés de la matrice en présence des Nanostrengths s'accompagne donc d'une baisse des propriétés des composites stratifiés obtenus à partir de cette matrice chargée en Nanostrength. Le deuxième niveau de baisse des propriétés se situe au niveau de H2 et il est principalement dû à la diminution de la fraction volumique des fibres depuis le VER 1 au VER 3 (Figure 3-31). Les coefficients de Poisson de H1 et H2 sont pratiquement les mêmes et cela pourrait s'expliquer par la faible variation (0,31 mm) de l'épaisseur des VER 1 et VER 3.

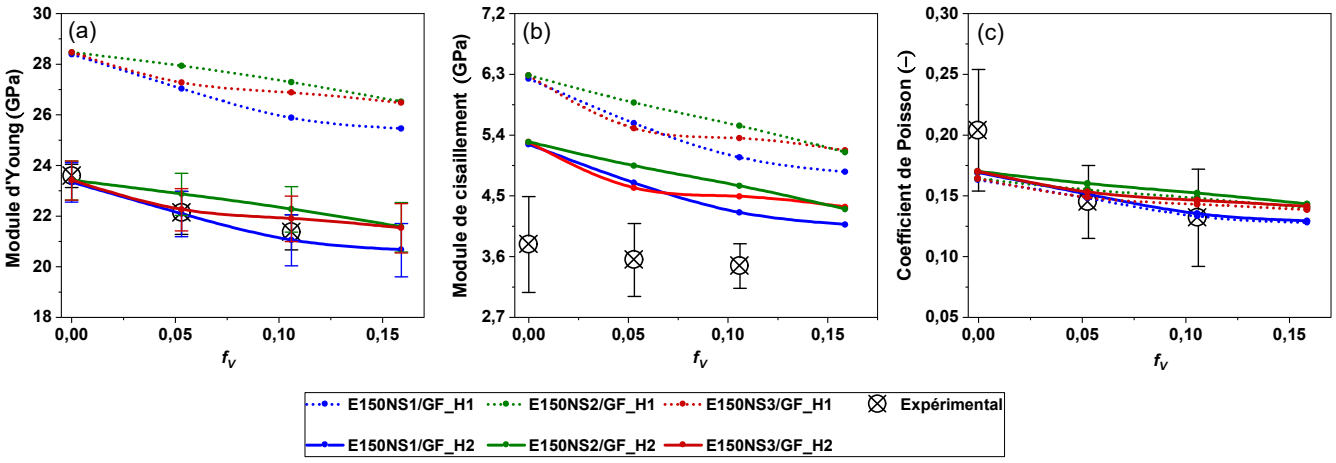


Figure 3-32: Comparaison des propriétés homogénéisées des composites stratifiés aux données expérimentales, (a) modules d'Young, (b) modules de cisaillement et (c) coefficients de Poisson

Les modules effectifs de H2 sont globalement en accord avec les données expérimentales et même si un léger écart est observé pour les modules de cisaillement, ils restent tout de même proches des données expérimentales [293].

Si on considère le cas des modules d'Young (Figure 3-32a), les modules des composites E150NS1/GF_H2 et E150NS3/GF_H2 coïncident mieux avec les données expérimentales, en comparaison avec ceux des composites E150NS2/GF_H2 et cela a été observé sur la Figure 3-30. Cependant, on peut constater que l'effet des Nanostrength® M53 sur les propriétés effectives est approximativement le même indépendamment de H1 ou H2, tel qu'observé sur la Figure 3-33.

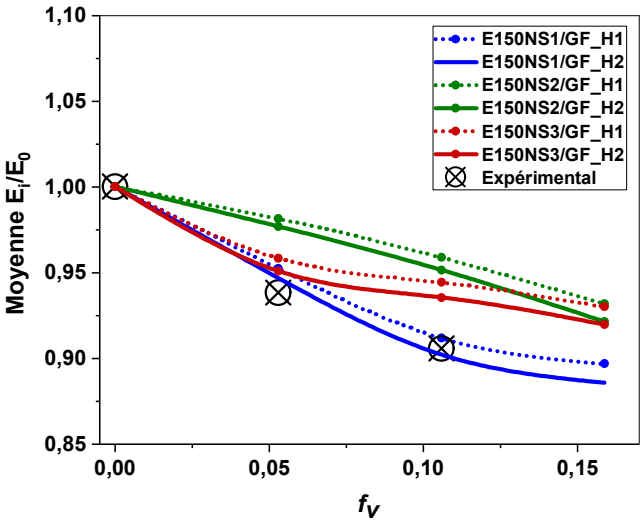


Figure 3-33: Influence des Nanostrength® M53 sur le module d'Young du composite stratifié

Pour une fraction volumique d'environ 10,6 %, la baisse du module d'Young expérimental a été de 9,5 %. Le cas du E150NS1/GF_H2 qui colle nettement mieux aux modules d'Young expérimentaux admet une baisse de 9,82 % pour cette même fraction volumique. On peut alors considérer une baisse globale d'environ 10 % occasionnée par l'ajout des Nanostrengths. En considérant le cas du E150NS2/GF_H2, la baisse de module est d'environ 4, 87 % et représente donc la moitié de la baisse observée pour E150NS1/GF_H2. Pour rappel, le modèle du nanocomposite E150NS2 contenait des nanoparticules de mêmes tailles avec des distances régulières entre-elles (Figure 3-17). Ces observations montrent que les NS ne feraient pas baisser fortement les modules et cela est confirmé par la littérature [9, 85, 162], mais c'est plutôt la dispersion irrégulière des nanoparticules et la présence d'agrégats qui occasionnent plus de pertes. Dans ce cas présent, la baisse du module d'Young de 17,82 % occasionnée par la tortuosité des torons est plus élevée que pour les précédentes. La tortuosité des torons causerait donc beaucoup plus de pertes de modules des composites stratifiés et cela provient du fait qu'elle réduit la fraction volumique de fibres. Un soin particulier devrait donc être pris dans la préparation des tissus de verre au niveau du protocole expérimental afin de garantir de meilleures propriétés.

3.4 Propriétés élastiques effectives des composites Elium acrylique/MMT

Les propriétés des composites Elium acrylique/MMT ont été déterminées suivant les étapes d'homogénéisation (Figure 3-1 et Figure 3-2). Les propriétés homogénéisées des nanocomposites seront présentées en premier, suivies de celles des composites stratifiés.

3.4.1 Propriétés élastiques effectives des nanocomposites Elium acrylique/MMT et comparaison aux données expérimentales

Les modèles numériques des deux VERs (Figure 3-14) ont servi de base à l'homogénéisation. La Figure 3-34 présente le modèle découlant du VER 2 (Figure 3-14b) qui contient 5 % en MMT avec un facteur de forme de 0,05. Le maillage avec les éléments tétraédriques du modèle numérique a comporté environ 46 000 éléments et 10 640 nœuds.

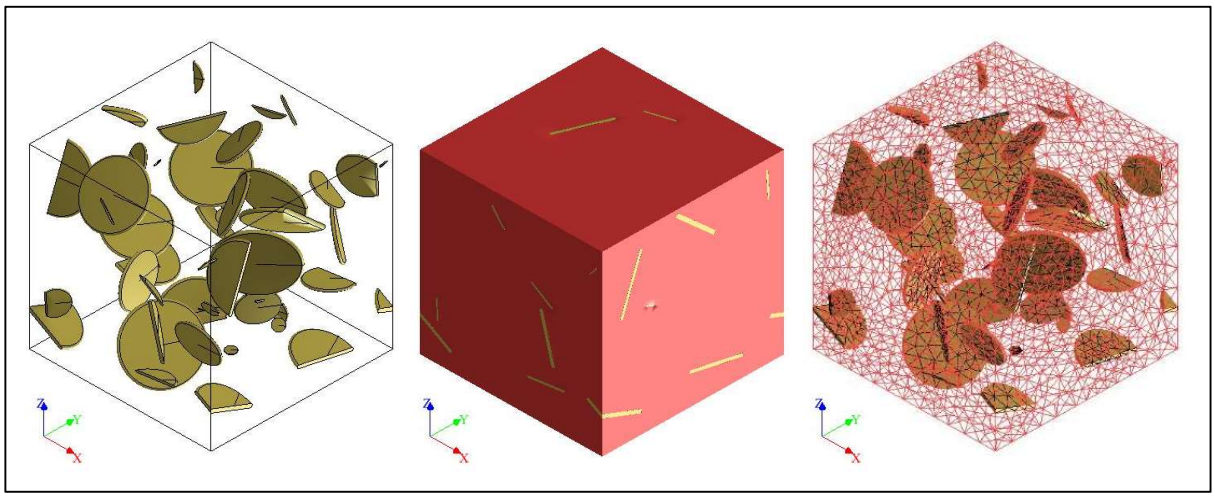


Figure 3-34: Modèle numérique et maillage avec les éléments tétraédriques du nanocomposite Elium acrylique contenant 5 % de MMT d'aspect ratio de 0,05

Pour faciliter la compréhension des résultats, les modèles numériques seront désignés E150M1 pour les modèles du VER 1 avec un facteur de forme de 0,02 ; et E150M2 pour les modèles du VER 2. Les propriétés homogénéisées des deux VERs sont comparées entre-elles pour sur la Figure 3-35. Les modules d'Young (Figure 3-35a) et de cisaillement (Figure 3-35b) augmentent avec la fraction volumique de montmorillonite, mais ils diminuent avec le facteur de forme. On note cependant, une amélioration plus significative pour le nanocomposite E150M1. Les coefficients de Poisson (Figure 3-35c) sont quasiment les mêmes, les variations observées proviennent de la distribution aléatoire des nanoparticules. Les propriétés élastiques évoluent de manière similaire aux propriétés des nanocomposites PMMA/Cloisites 20A ou 30B.

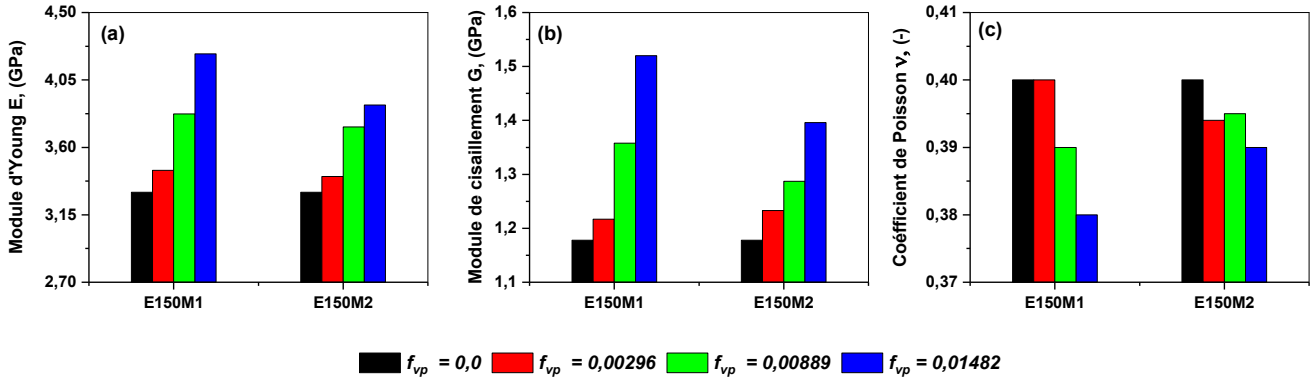


Figure 3-35: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites Elium acrylique/MMT obtenues pour différents facteurs de forme des nanoparticules, (a) modules d'Young, (b) modules de cisaillement et (c) coefficients de Poisson

Sur la (Figure 3-36), le module d'Young du E150M2 est plus proche des données expérimentales. Ce qui signifie que les nanoparticules de montmorillonite sont moins bien dispersées dans la matrice Elium acrylique en comparaison avec les cloisites 20A ou 30B dans le PMMA. En plus du module d'Young élevé de la montmorillonite, les propriétés élastiques effectives demeurent fortement dépendant du facteur de forme des nanoparticules et leur état de dispersion dans la matrice Elium acrylique. La variation des propriétés homogénéisées n'étant pas assez élevée (Figure 3-36), les propriétés des deux nanocomposites E150M1 et E150M2 seront utilisées pour la détermination des propriétés effectives des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés de MMT.

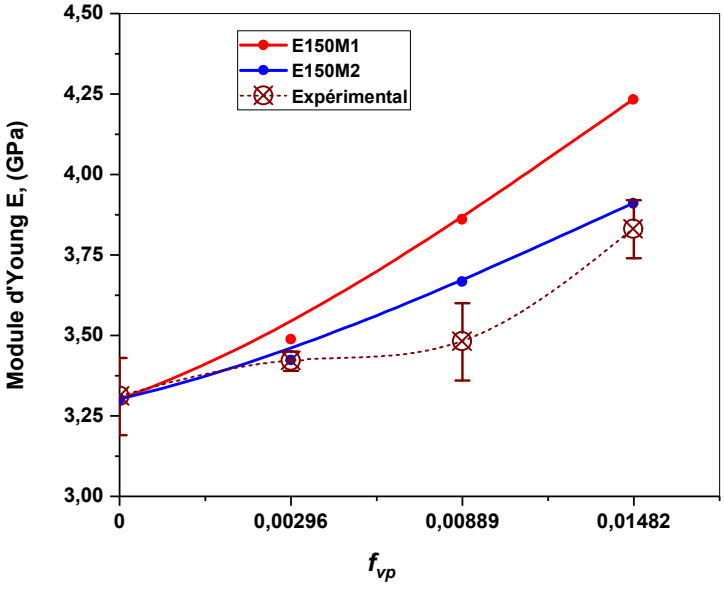


Figure 3-36: Comparaisons des modules d'Young effectifs avec les données expérimentales

3.4.2 Propriétés élastiques effectives des composites stratifiés et comparaison aux données expérimentales.

Deux modèles d'homogénéisation ont été utilisés pour la détermination des propriétés élastiques des composites stratifiés dont les modèles numériques proviennent du taffetas 2 (Figure 3-22d, e).

Le premier modèle d'homogénéisation est basé sur l'organigramme de la Figure 3-1 pour lequel, les propriétés homogénéisées (Figure 3-36) des matrices chargées de nanoparticules (E150M1 et E150M2) sont assignées aux matrices des composites stratifiés. Le VER 1 (Figure 3-22d) a d'abord été considéré comme modèle numérique sans déformations des plis du composite stratifié. Une étude paramétrique, similaire à celle réalisée dans le cas des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53 (Figure 3-23 et Figure 3-31), a permis ensuite de déterminer le VER 2 dont les quatre plis sont déformés avec une tortuosité de 0,6 (voir Figure A-3 et Figure A-4 en Annexe 2). Le VER 2 constitue alors le deuxième modèle numérique des stratifiés.

Le deuxième modèle d'homogénéisation est basé sur l'organigramme de la Figure 3-2 et s'appuie directement sur le VER hybride (Figure 3-22e) qui constitue enfin le troisième modèle (VER 3). Il convient tout de même de signifier que pour VER 3, les nanoparticules n'ont pas pu être orientées de manière aléatoire au sein des plis du composite stratifié et de ce fait, elles ont plutôt été orientées suivant la direction x des VERs comme le montre la Figure 3-22e. Les matrices des modèles hybrides comportant les nanoparticules de facteur de forme 0,02 et 0,05 seront respectivement nommées E150M1H et E150M2H.

En sommes, on dispose de trois modèles numériques VER 1 (sans déformation), VER 2 (avec déformation) et VER 3 (hybride avec ou sans déformation). Les matrices homogénéisées E150M1 et E150M2 sont assignées les unes après les autres aux matrices des modèles numériques VER 1 et VER 2. Les matrices E150M1H et E150M2H sont quant à elles assignées au modèle VER 3. En adoptant la procédure utilisée dans la section 3.3.2, l'homogénéisation des modèles numériques est nommée H1et H2 respectivement pour les modèles numériques sans et avec les déformations des plis. Par exemple, les propriétés homogénéisées du composite stratifié sans plis déformés contenant une matrice E150M1 sont désignées E150M1/GF_H1. L'ensemble des désignations des propriétés homogénéisées des composites stratifiés est reporté dans le Tableau 3-7, à la page suivante.

Tableau 3-7: Désignation des propriétés homogénéisées des composites stratifiés contenant la montmorillonite

Désignation des nanocomposites	Types d'homogénéisation	Désignation des propriétés homogénéisées des composites stratifiés
E150M1	H1	E150M1/GF_H1
	H2	E150M1/GF_H2
E150M2	H1	E150M2/GF_H1
	H2	E150M2/GF_H2
E150M1H	H1	E150M1H/GF_H1
	H2	E150M1H/GF_H2
E150M2H	H1	E150M2H/GF_H1
	H2	E150M2H/GF_H2

La Figure 3-37 présente les modules d'Young effectifs des trois modèles numériques qui augmentent tous avec la fraction volumique de montmorillonite. Les modules d'Young obtenus à partir de l'homogénéisation H1étant plus élevés que ceux obtenus à partir de l'homogénéisation H2.

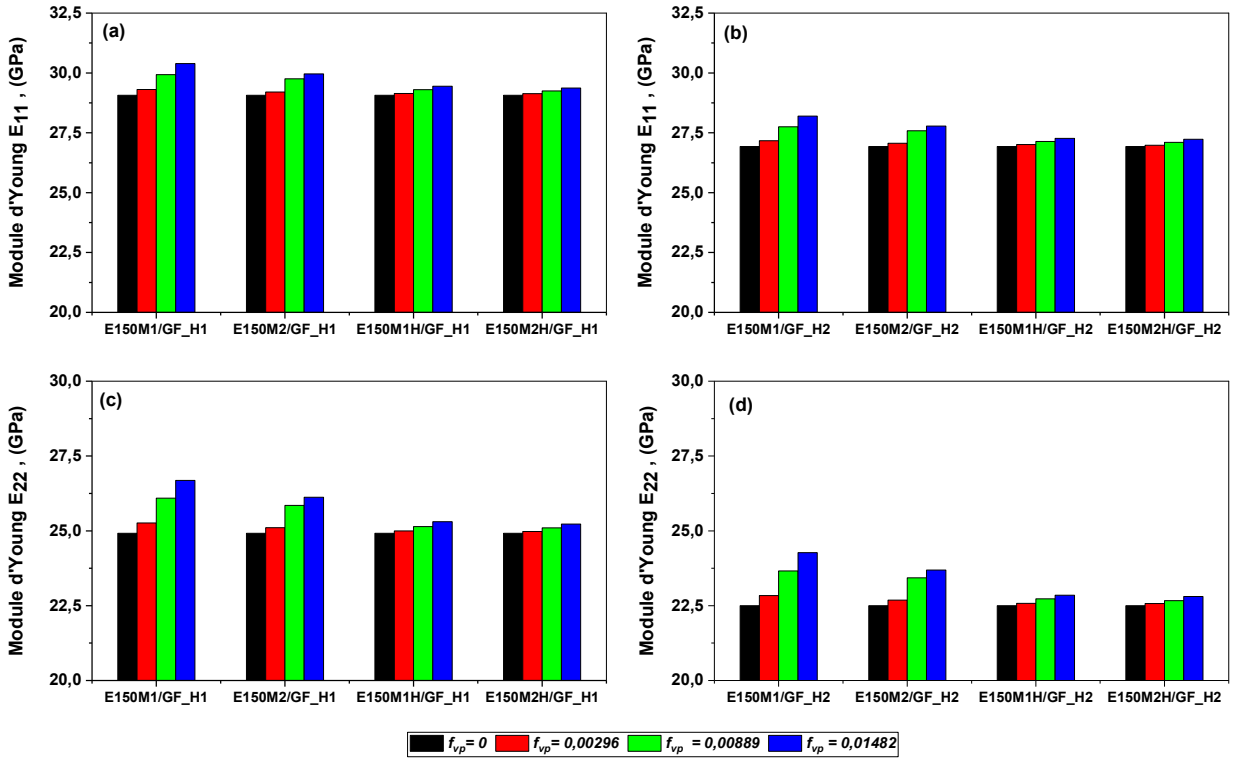


Figure 3-37: Modules d'Young effectifs des composites stratifiés contenant la montmorillonite (MMT)

Pour chaque fraction volumique, les modules d'Young des composites E150M1/GF sont nettement plus élevés que ceux des composites E150M2/GF. Ces derniers affichent des modules

d'Young légèrement plus élevés que ceux des composites E150M1H/GF et E150M2H/GF qui présentent quasiment les mêmes modules. On observe également que les modules d'Young du premier modèle d'homogénéisation sont légèrement plus élevés que ceux issus du deuxième modèle d'homogénéisation. Un écart significatif est tout de même visible entre les modules d'Young E_{11} (Figure 3-37a, b) dans le sens chaîne des tissus de verre, qui sont plus élevés que les modules d'Young E_{22} (Figure 3-37c, d) dans le sens trame.

Le fait que les modules d'Young H1 soient plus élevés que les modules d'Young H2 provient de la fraction volumique des fibres de verre qui a varié de 55,70 % pour le VER1 à 50,66 % pour le VER 2. Cette variation du taux de fibres a été démontrée dans la section 3.3.2, traitant du cas des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53. A l'instar de la variation de la fraction volumique des fibres, les propriétés issues du premier modèle d'homogénéisation des composites stratifiés ne dépendent que des propriétés de leurs matrices.

L'homogénéisation des matrices chargées en montmorillonite (Figure 3-36) a montré que les modules d'Young des nanocomposites E150M1 étaient plus élevés que ceux des nanocomposites E150M2, d'où le fait que les modules d'Young des stratifiés E150M1/GF soient plus élevés que ceux des composites E150M2/GF. Quant à la quasi-constance du module d'Young observé au niveau du deuxième modèle d'homogénéisation, le VER 3 (hybride) peut en être principalement la cause. En effet, les nanoparticules (Figure 3-22e) sont beaucoup plus regroupées dans les creux formés par l'entrecroisement des torons et ne sont également pas contenues dans ces derniers. Il se produirait alors des renforcements localisés dans chaque creux du stratifié du fait de la grande rigidité de la montmorillonite, ce qui constituerait des zones de concentration des contraintes pour le composite. Dans ce cas particulier, ces zones de concentrations des contraintes pourraient atténuer l'apport des nanoparticules sur l'augmentation du module d'Young, quel que soit leur facteur de forme. C'est ce qui pourrait expliquer à la fois la constance de modules observés pour les composites (E150M1H/GF et E150M2H/GF) et le fait que leurs modules d'Young soit moins élevés que ceux des composites (E150M1/GF et E150M2/GF). L'écart entre les modules d'Young E_{11} et E_{22} est simplement dû à la différence de périodicité dans les deux sens du tissu taffetas 2. Ces observations sont clairement visibles sur la Figure 3-38 où les modules d'Young E_{22} sont comparés aux données expérimentales. On voit bien la constance des modules d'Young pour E150M1H/GF et E150M2H/GF qui se traduit par des courbes similaires et quasi-horizontales par rapport aux cas des composites E150M1H/GF et E150M2H/GF. La baisse de module due à la tortuosité des plis a été estimée à environ 9,72 %.

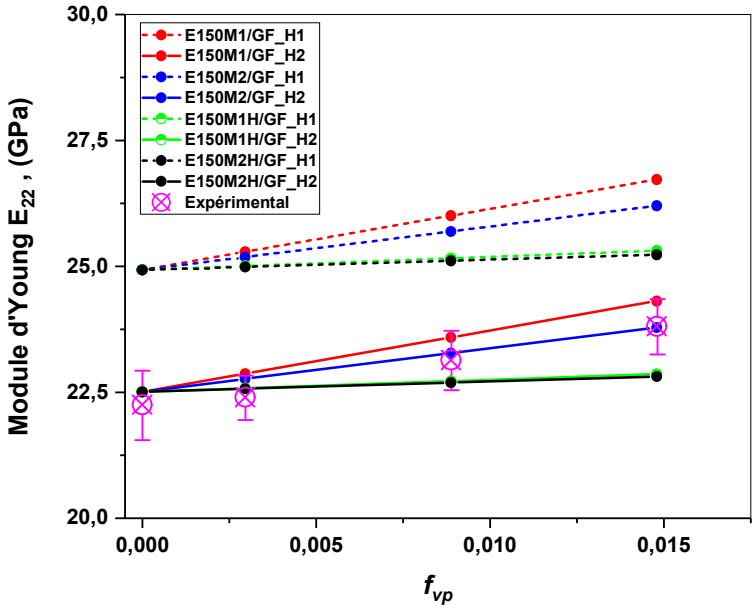


Figure 3-38: Comparaison des modules d'Young effectifs des composites stratifiés contenant la montmorillonite avec les données expérimentales

L'analyse des résultats montre encore que l'homogénéisation multi-échelle permet d'obtenir des propriétés plus proches des données expérimentales tout comme dans le cas des stratifiés contenant les Nanostrength® M53 (Figure 3-32). L'homogénéisation multi-échelles serait donc plus appropriée pour l'évaluation des propriétés des composites stratifiés, telle que reportée dans la littérature [205, 294]. Dans le même sens de comparaison, la variation du module d'Young du composite stratifié dépend fortement de la rigidité des nanocharges utilisées, de leur fraction volumique et de leur état de dispersion [204, 206]. Les tissus taffetas 1 permettraient plus de pertes de modules car étant plus malléables que les tissus taffetas 2. C'est d'ailleurs la principale raison qui justifie le choix du taffetas 2 pour la mise en œuvre des composites contenant la MMT et les MWCNTs.

3.5 Propriétés élastiques effectives des composites stratifiés Fibres de verre/Elium acrylique modifiés de MWCNTs

La détermination des propriétés élastiques effectives est conduite de la manière que les composites Elium acrylique/MMT, par l'usage d'une double homogénéisation (Figure 3-1 et Figure 3-2).

3.5.1 Propriétés élastiques effectives des nanocomposites

Les VERs (Figure 3-20) obtenus à partir des trois formes (plaquettes ovales, tubes incurvés et tubes droits) attribuées aux MWCNTs ont été utilisés pour l'homogénéisation des

nanocomposites. La Figure 3-39 montre les détails du modèle numérique du VER (Figure 3-20a) contenant des particules de forme plaquettaire ovale pour une fraction massique de 4 % en MWCNTs. Le maillage du modèle numérique avec les éléments tétraédriques comporte 197505 éléments et 42184 nœuds.

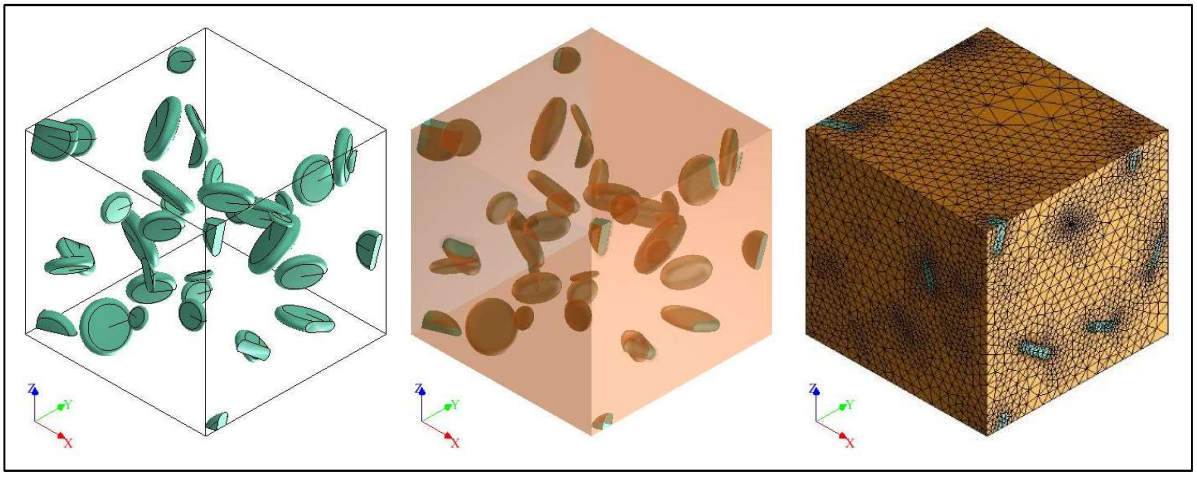


Figure 3-39: Modèle numérique et maillage avec les éléments tétraédriques du nanocomposite Elium acrylique contenant 4 % de MWCNTs avec des particules de forme plaquettaire ovale

Les modèles contenant les plaquettes ovales qui représentent les agrégats de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) ont été les plus simples à traiter, car ne dépendant que de la fraction massique de MWCNTs. Quant aux nanoparticules de formes tubulaires (Figure 3-20b, c) qui dépendent de plusieurs paramètres (la variation de diamètres, l'ordre de grandeur du facteur de forme et la tortuosité), une étude paramétrique de leur facteur de forme a été faite pour en mesurer l'influence sur les propriétés élastiques effectives.

3.5.1.1 Influence du facteur de forme sur les propriétés élastiques effectives

Au titre de rappel, le facteur de forme est défini par le rapport de la longueur des nanotubes de carbone sur leur diamètre. En général, les MWCNTs possèdent un impressionnant facteur de forme, tel que mentionné dans la section 2.5.2. Il convient aussi de signifier que les VERs (Figure 3-20b, c) ont été générés avec des nanotubes dont le diamètre et la longueur sont respectivement de 10 nm et 100 nm. Quant à la tortuosité des nanotubes incurvés, la valeur de 2 a été considérée par défaut dans Digimat-FE. Pour l'étude du facteur de forme, le VER (Figure 3-20b) a été considéré. Trois diamètres (d_1, d_2 et d_3) de nanotubes respectifs de 10 nm, 12 nm et 15 nm ont été considérés sur un intervalle de longueur (L) allant de 50 nm à 150 nm, tels qu'indiqués sur la Figure 3-40a.

Le module d'Young augmente avec la longueur des nanotubes mais il baisse avec l'augmentation du leurs diamètres. L'augmentation du module d'Young avec la longueur des MWCNTs est un comportement qui est en général connu dans la littérature sur les nanotubes de carbones (CNTs)[68], et cela provient principalement de leur module d'Young exceptionnel. Par contre, la baisse du module d'Young observée avec l'augmentation du diamètre des nanotubes de carbone est due à la diminution de leur surface spécifique. En effet, la surface spécifique peut être définie par le rapport de la surface réelle d'une particule par le volume que la particule occupe dans un milieu donné. La surface spécifique s'applique aux matériaux granulaires ou particulaires et constitue une mesure capitale, du fait qu'elle est le lieu où toutes les liaisons (moléculaire, chimique et mécaniques) se créent. A longueurs égales, l'augmentation du diamètre des nanotubes agirait moins sur leur surface réelle contrairement à l'espace occupée au sein du nanocomposite d'où la diminution de leur surface spécifique. C'est ce qui explique l'écart grandissant entre les modules d'Young (Figure 3-40a).

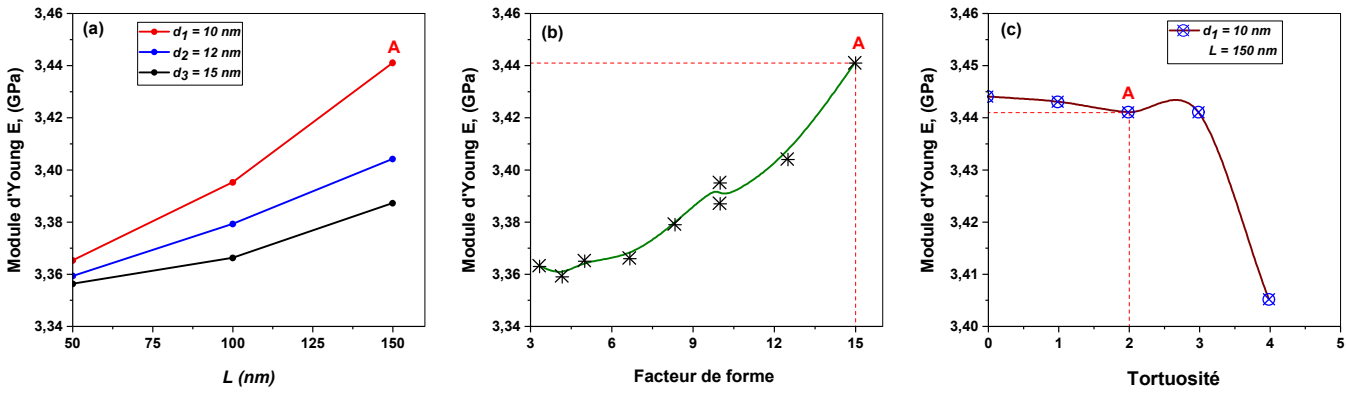


Figure 3-40: Influence du facteur de forme et de la tortuosité des nanotubes de carbone (MWCNTs) pour une fraction massique de 0,5 %

Le module d'Young augmente effectivement avec le facteur de forme (Figure 3-40b). Le module le plus élevé a été recensé pour un diamètre (d_1=10 nm) et une longueur de nanotube (L=150 nm). Le choix du diamètre des nanotubes de carbone est de facto de 10 nm. La Figure 3-40c montre également que la variation de la tortuosité des nanotubes de 0 à 3 n'a pas une grande incidence sur les modules d'Young effectifs, mais au-delà de cet intervalle, une baisse plus marquée est observée. De plus, pour les fractions massiques de plus de 2 % en MWCNTs, la génération des VERs devenait très difficile voire impossible pour des longueurs L > 150 nm et des tortuosités au-delà de 2. Ces observations pourraient traduire une forte probabilité de percolation des nanotubes dans le VER d'où les messages d'erreur constatés sur Digimat-FE.

Finalement, les nanoparticules de formes tubulaires ont donc été générées avec les paramètres suivants : un diamètre de 10 nm, une longueur de l'ordre de 100 nm < L < 150 nm et une tortuosité de 2 pour les nanotubes incurvés. Trois formes de nanoparticules sont considérées suivant deux types d'orientation. Pour faciliter l'interprétation des résultats, les nanocomposites sont désignés selon la forme et l'orientation des particules. A cet effet, certaines notations ont été adoptées, à savoir : C pour nanotube de carbone, P pour plaquette ovale, TI pour nanotube incurvé, TD pour nanotube droit, A pour la dispersion aléatoire et O pour la dispersion orientée. Les désignations des nanocomposites sont résumées dans le Tableau 3-8. Dans la phase de reconstruction des microstructures, les particules n'ont été orientées que suivant la direction x des VERs (Figure 3-20c) et pour cela, on dira tout simplement particules orientées en référence à l'orientation suivant la direction x.

Tableau 3-8: Désignation des nanocomposites en fonction de la forme et de l'orientation des nanoparticules de MWCNTs

Forme des particules	Orientation des particules	Désignation des nanocomposites
Plaquette ovale	Aléatoire	E150CPA
	Orienté	E150CPO
Tubulaire incurvée	Aléatoire	E150CTIA
	Orienté	E150CTIO
Tubulaire droit	Aléatoire	E150CTDA
	Orienté	E150CTDO

3.5.1.2 Comparaison des propriétés élastiques effectives

Les propriétés homogénéisées ont été comparées entres elles selon la forme des particules et de leurs orientations. Pour les particules orientées de manière aléatoire, le module d'Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) ont été choisis pour la comparaison. Quant aux cas des particules orientées, les modules d'Young (E_1 et E_2), le module de cisaillement (G_{12}) et le coefficient de Poisson (ν_{12}) ont été considérés. La Figure 3-41 présente les propriétés homogénéisées des nanocomposites E150CPA et E150CPO. Le module d'Young effectif augmente avec la fraction volumique de MWCNTs quelques soit l'orientation des particules (Figure 3-41a). Cependant, les modules d'Young E_1 sont les plus élevés et pour le reste, les modules d'Young E semblent nettement plus élevés que les modules d'Young E_2. Les modules de cisaillement (Figure 3-41b) des nanocomposites E150CPA sont plus élevés que ceux des nanocomposites E150CPO et quant aux coefficients de Poisson (Figure 3-41c), les valeurs sont approximativement les mêmes. Les légères variations des coefficients de Poisson proviendraient

probablement de la distribution aléatoire des particules.

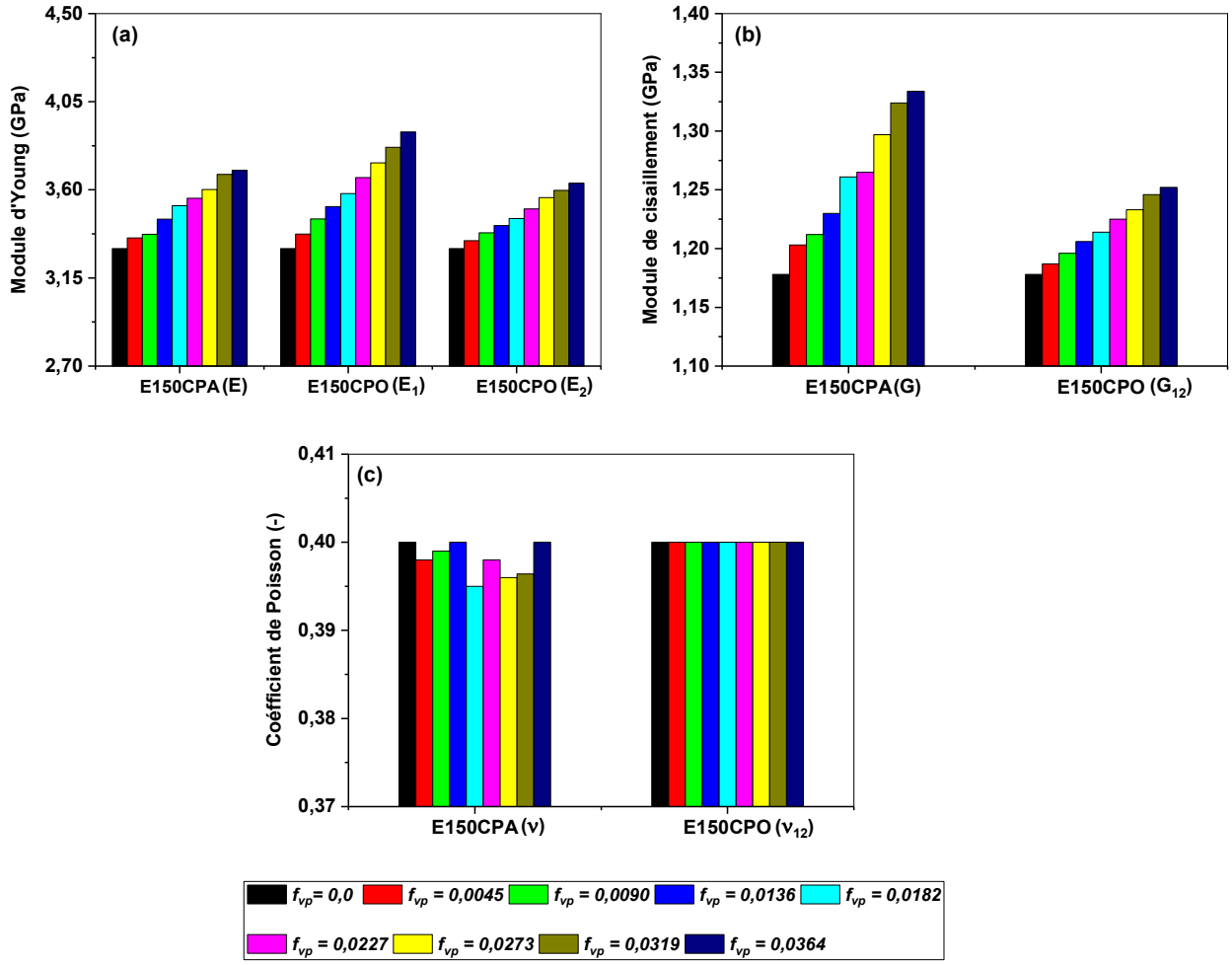


Figure 3-41: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites à matrice Elium acrylique contenant des particules de MWCNTs de forme plaquettaire ovale, (a) modules d'Young, (b) modules de cisaillement et (c) coefficients de Poisson

Les propriétés homogénéisées (Figure 3-42) des nanotubes suivent les mêmes allures que celles de la Figure 3-41 pour chaque propriété considérée. Les images (Figure 3-42a, c, e) et (Figure 3-42b, d, f) correspondent respectivement aux propriétés des nanotubes incurvées et droits. Pour chaque type de nanotubes (Figure 3-42a, b), les modules d'Young E_1 sont plus élevés que les modules d'Young E et E_2. Pour les modules d'Young E_1, on observe visiblement que le nanocomposite E150CTDO a l'avantage sur E150CTIO. Il en est de même pour les modules de cisaillement (Figure 3-42c, d) où l'avantage est accordé au nanocomposite E150CTDA. Quant aux coefficients de Poisson (Figure 3-42e, f), des variations plus prononcées sont observées en comparaison avec les particules de forme plaquettaire (Figure 3-41).

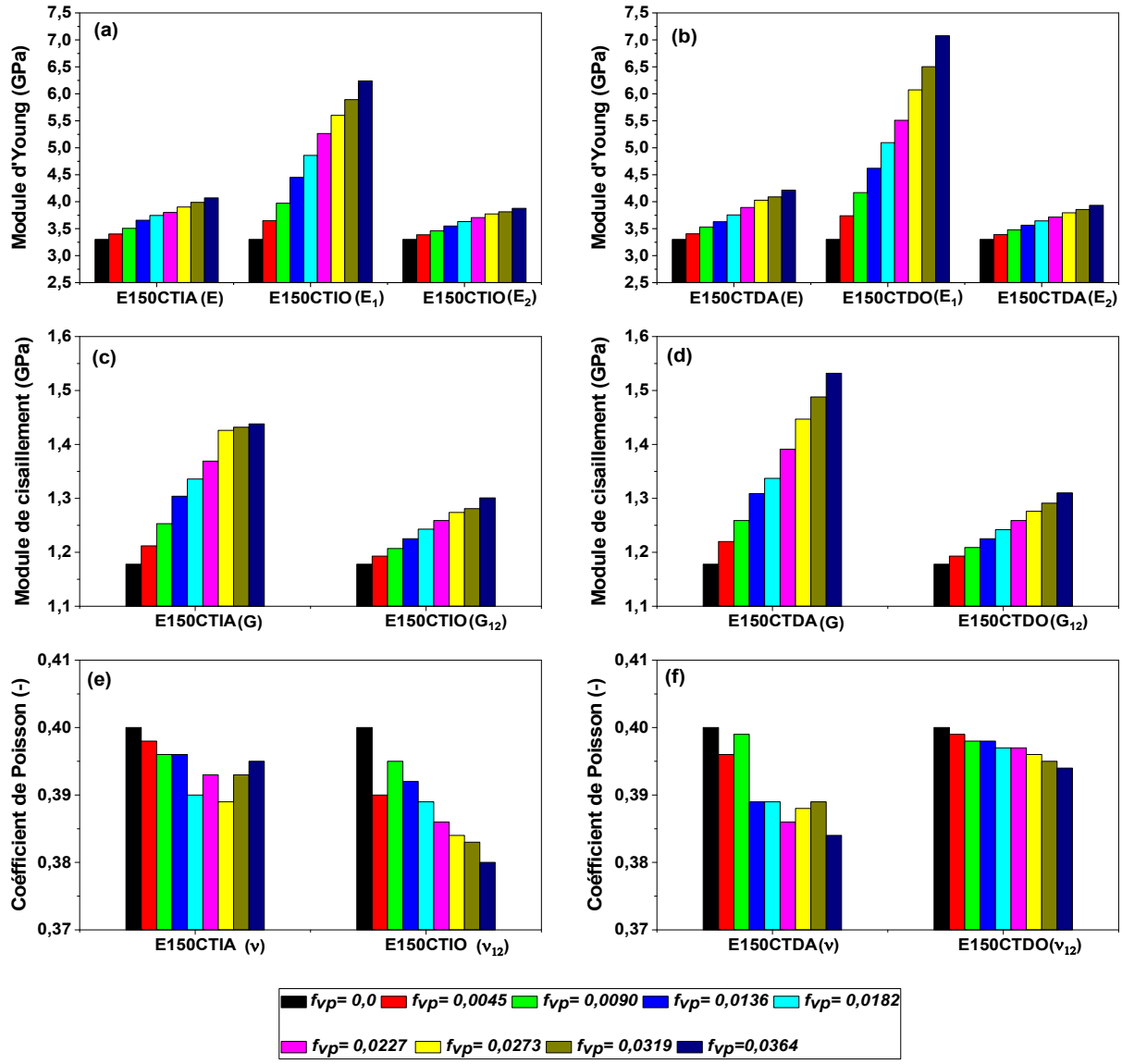


Figure 3-42: Propriétés élastiques effectives des nanocomposites à matrice Elium acrylique/MWCNTs en fonction de l'orientation des nanoparticules, (a, c, e) pour les nanotubes incurvés et (b, d, f) pour les nanotubes droits

L'analyse des résultats (Figure 3-41 et Figure 3-42) montre une amélioration significative des propriétés élastiques effectives en fonction de la fraction volumique de MWCNTs, à l'exception du coefficient de Poisson. Cette amélioration est due au module d'Young très élevé des particules qui constituent de véritables renforts du modèle numérique malgré les différentes formes qui leurs sont attribuées. Pour chaque forme de particules, les modules d'Young E_1 sont les plus élevés du fait que la sollicitation mécanique est appliquée dans la direction des particules orientées [138, 149]. En effet, ce choix d'orientation donne certes un avantage aux modules d'Young E_1, mais il ne contribue pas au renforcement des modules dans le plan, notamment les modules de cisaillement (G_{12}). Dans le cas de l'orientation aléatoire, les modules d'Young (E) sont

certes,moins élevés que les modules d'Young (E_1), mais ils sont nettement plus élevés que les modules d'Young (E_2). Quant aux modules de cisaillement, la distribution aléatoire des particules présente les meilleures propriétés devant celles des particules orientées. La constance du coefficient de Poisson (Figure 3-41c) résulterait principalement de la forme plaquettaire ovale des particules qui leur permet d'être orientées à la fois suivant les directions x et z. En effet, dans cette configuration où les PBC sont appliquées au modèle numérique de forme cubique, la résistance dans les directions x et z serait approximativement la même. Dans ce cas précis, il n'y a quasiment pas de déformations et cela peut être dû à la forme plaquettaire ovale des particules. Par ailleurs, les modules d'Young E_1 et E_3 sont identiques pour ledit cas. Ce constat n'est pas le même pour les nanotubes orientés (Figure 3-42). L'augmentation de la fraction volumique en MWCNTs des nanocomposites E150CTIO et E150CTDO entraine une forte résistance dans la direction x au détriment des directions y et z. C'est ce qui pourrait expliquer la réduction progressive des coefficients de Poisson.

Si on compare les propriétés selon la forme des particules avec leurs orientations, les propriétés des nanocomposites E150CTDO et E150CTDA viennent en première position, suivies de celles des nanocomposites E150CTIO et E150CTIA et enfin celles des nanocomposites E150CPO et E150CPA. Sur la Figure 3-43, ce classement des modules d'Young est bien visible.

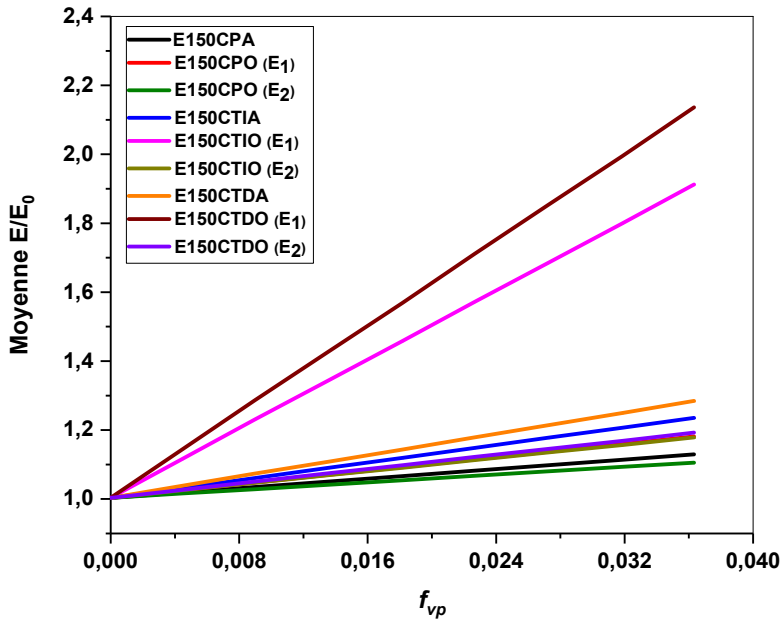


Figure 3-43: Evolution du module d'Young des nanocomposites Elium acrylique/MWCNTs en fonction de la forme et de l'orientation des particules

Les modules d'Young E_1 des nanocomposites E150CTDO et E150CTIO se démarquent totalement des autres qui restent globalement groupés. L'étude des nanocomposites contenant les

MWCNTs a bien mis en évidence l'influence du facteur de forme, de la tortuosité et de l'orientation des nanoparticules sur les propriétés élastiques effectives. Certains choix de propriétés homogénéisées des nanocomposites seront faits pour la détermination des propriétés élastiques effectives des composites stratifiés.

3.5.2 Propriétés élastiques effectives des composites stratifiés fibres de verre/ Elium acrylique modifiés de MWCNTs

Les propriétés homogénéisées des composites stratifiés ont été obtenues de la même manière que pour le cas des stratifiés contenant la montmorillonite (section 3.4.2) puisqu'à la base, c'est le même tissu de verre taffetas 2 qui a été utilisé. Le modèle d'homogénéisation multi-échelle (Figure 3-1) a été utilisé sur la base des modèles numériques VER 1 (Figure 3-22d) et VER 2 dont la tortuosité des plis a été fixée à 0.6. A cet effet, les propriétés homogénéisées des nanocomposites E150CPA, E150CTIA et E150CTIO ont été choisies comme celles des matrices des stratifiés. Le deuxième modèle d'homogénéisation (Figure 3-2) s'est appuyé sur les modèles VER 3 hybrides (Figure 3-22e). Il n'a pas été possible de générer le VER 3 pour les formes tubulaires à cause de la très grande différence d'échelle (le nanomètre et le millimètre). Les VER 3 n'ont pu contenir qu'au plus 2,5 % en MWCNTs de particules de forme plaquettaire ovale. Ce modèle hybride est nommé E150CHPO. Les propriétés homogénéisées des composites stratifiés sont désignées telles que reportées dans le Tableau 3-9.

Tableau 3-9: Désignation des propriétés homogénéisées des composites stratifiés contenant des MWCNTs

Désignation des nanocomposites	**Type d'homogénéisation**	**Désignation des propriétés homogénéisées des composites stratifiés**
E150CPA	H1	E150CPA/GF_H1
	H2	E150CPA/GF_H2
E150CTIA	H1	E150CTIA/GF_H1
	H2	E150CTIA/GF_H2
E150CTIO	H1	E150CTIO/GF_H1
	H2	E150CTIO/GF_H2
E150CHPO	H1	E150CHPO/GF_H1
	H2	E150CHPO/GF_H2

Les modules d'Young effectifs des composites stratifiés et leurs comparaisons aux données expérimentales sont respectivement présentés sur les Figure 3-44 et Figure 3-45. Les évolutions

des modules d'Young (Figure 3-44) découlant de l'homogénéisation multi-échelles sont semblables à celles des nanocomposites (Figure 3-41 et Figure 3-42) et cette observation a été faite dans le cas des stratifiés contenant la montmorillonite (Figure 3-37). Les mêmes modèles numériques étant utilisés, les propriétés des composites ne dépendent que de la rigidité de la matrice. C'est donc évident que les composites E150CTIO/GF affichent les modules les plus élevés dans chaque direction du VER. Les composites E150CHPO/GF détiennent les modules les plus faibles du fait que le VER 3 hybride engendrerait des concentrations de contraintes localisées dans le composite dont la conséquence est la réduction de l'effet des particules de MWCNTs, cela a été démontré dans la section 3.4.2.

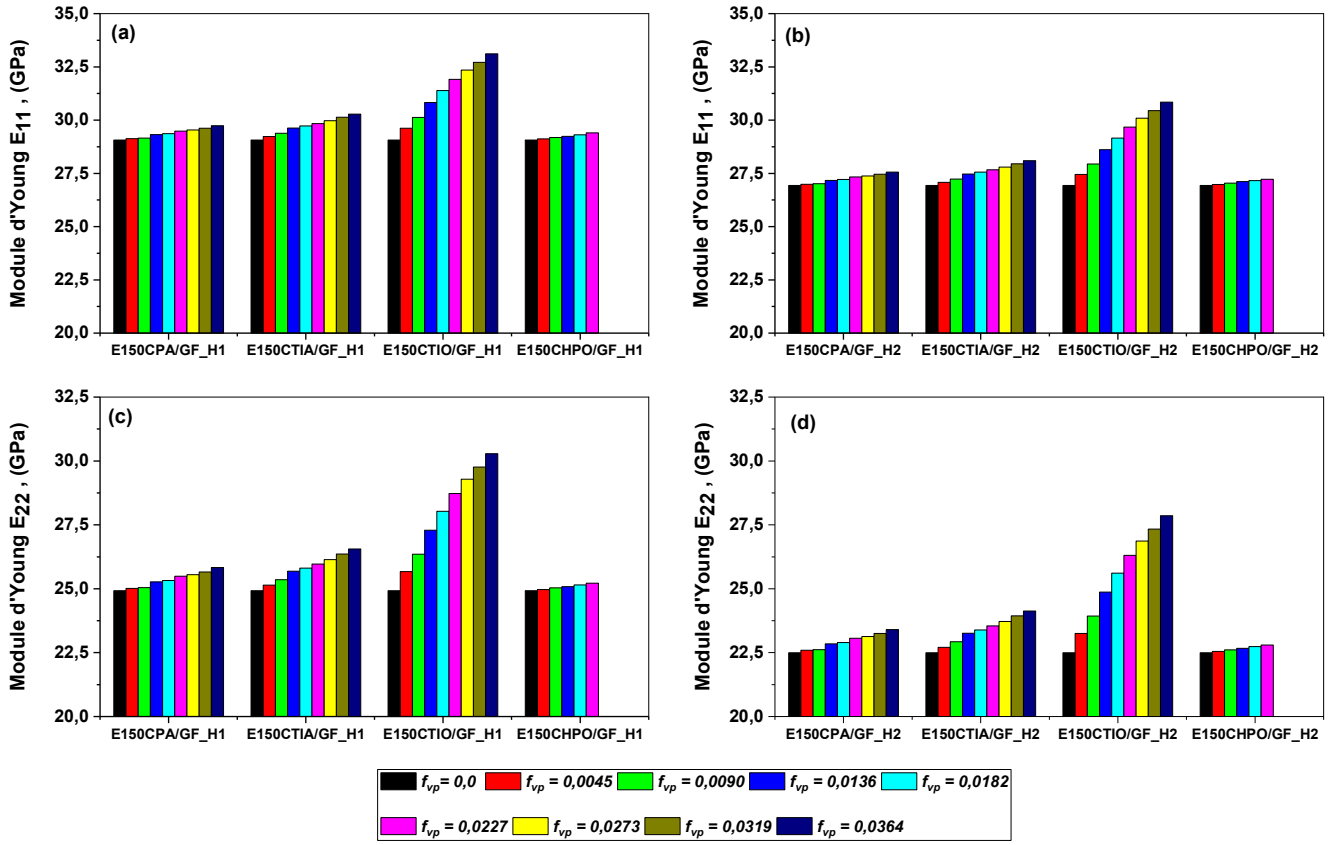


Figure 3-44: Modules d'Young effectifs des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des MWCNTs

Dans le sens chaîne (Figure 3-45a), la chute du module d'Young a été estimée à 7,35 %, consécutive à la déformation des plis du composite. Pour le stratifié sans nanocharges, les modules d'Young (H_2) coïncident avec les données expérimentales. Dans le sens trame (Figure 3-45b), les allures des modules homogénéisés respectifs sont similaires à celles du sens chaîne. Cependant, la tortuosité des plis a causé une chute d'environ 9,72 % et ce sont les modules (H_2) qui sont proches

des modules expérimentaux avec un bon accord entre les propriétés E150CTIO/GF_H_2 jusqu'à une fraction volumique de 1,82 % en MWCNTs. A cette même fraction volumique, la baisse des modules expérimentaux est observée.

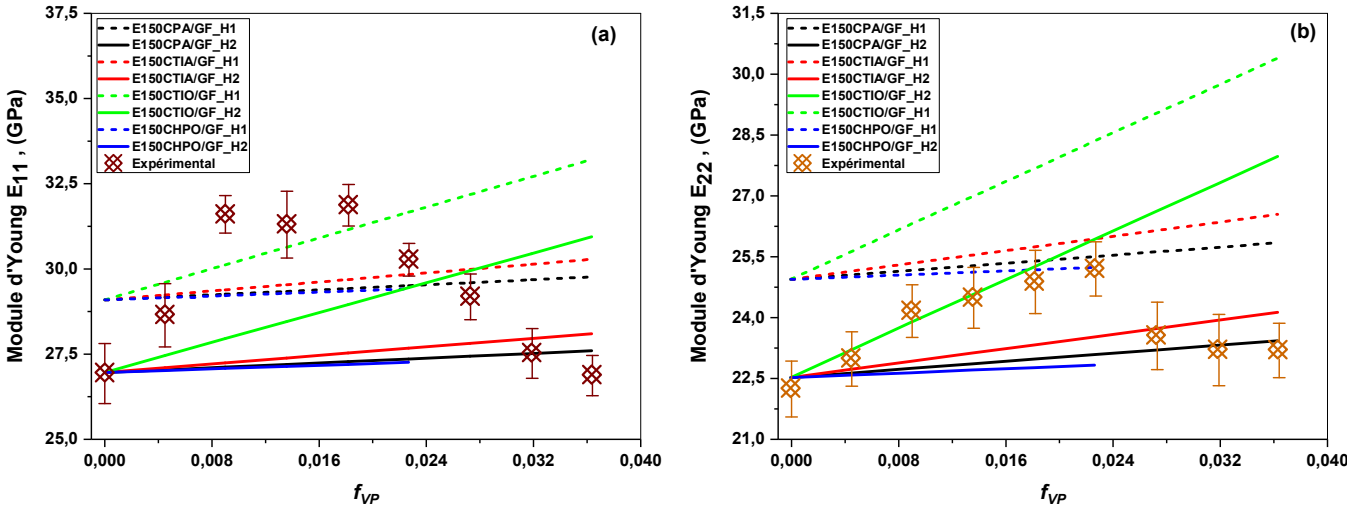


Figure 3-45: Comparaison des modules d'Young effectifs des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique contenant des MWCNTs aux données expérimentales

Le fait que la chute du module d'Young effectif du sens chaîne soit moins élevé que celle du sens trame provient bien évidemment du motif du taffetas 2 qui offre une grande résistance dans le sens chaîne que trame. La concordance des modules d'Young pour le composite E150CTIO/GF montre effectivement une grande probabilité que les MWCNTs soient orientés dans la direction de sollicitation. Cet état de dispersion met en évidence un apport significatif du facteur de forme dans l'amélioration du module d'Young effectif. La méthode d'homogénéisation multi-échelles utilisée s'avère finalement très efficace pour la prédiction des propriétés effectives des composites stratifiés hybrides comportant un seul type de nanoparticules. A titre d'exemples, on peut citer : les composites contenant les Nanostrength® M53 (Figure 3-32), ceux renforcés de montmorillonite (Figure 3-38) et ceux renforcés de nanotubes de carbone (Figure 3-45). Cette méthode d'homogénéisation multi-échelles pourrait alors permettre la prédiction des propriétés d'un composite stratifié contenant à la fois des nanoparticules de MMT et MWCNTs, d'autant plus que ce type d'hybridation conduit à l'obtention de propriétés multifonctionnelles plus élevées [158, 160]. Les investigations menées dans cette optique sont traitées dans la section suivante.

3.6 Prédiction des propriétés d'un composite contenant à la fois les nanotubes de carbone (MWCNTs) et la montmorillonite (MMT)

3.6.1 Principe de prédiction des propriétés effectives

La modèle d'homogénéisation multi-échelle (Figure 3-1) a été utilisé pour l'évaluation des propriétés effectives. Du fait de la différence d'échelle des nanoparticules de MWCNTs et MMT, l'homogénéisation de la matrice chargée de nanoparticules a été faite en deux étapes en conservant les mêmes facteurs de forme de chaque type de nanoparticule (voir Figure A-5 et Figure A-6 en Annexe 3). La première étape d'homogénéisation a concerné la matrice Elium acrylique contenant une fraction massique de 2 % en MWCNTs. Le choix de la teneur de 2 % en MWCNTs découle des résultats expérimentaux pour lesquelles le module d'Young a baissé au-delà de 2 % en MWCNTs (Figure 3-45). Les propriétés homogénéisées de la matrice chargée (Elium + 2 % en MWCNTs) ont été assignées à une nouvelle matrice dans la deuxième étape d'homogénéisation par l'intégration des nanoparticules de MMT. La fraction massique de MMT varie de 1 à 5 % et le tissus taffetas T2 est utilisé pour l'obtention du VER du stratifié. Les PBC (section 3.1) sont appliquées aux modèles numériques des nanocomposites et composites stratifiés et le calcul des propriétés effectives s'est effectué par le solver Digimat en mode quasi-statique. Les matériaux composites contenant à la fois les MWCNTs et MMT sont respectivement désignés E151CMMT et E151CMMT/GF pour les nanocomposites et composites stratifiés.

3.6.2 Modules d'Young du matériau composite contenant à la fois les MWCNTs et MMT

La Figure 3-46 présente l'évolution du module d'Young des nanocomposites et composites stratifiés contenant à la fois les nanotubes de carbone et la montmorillonite.

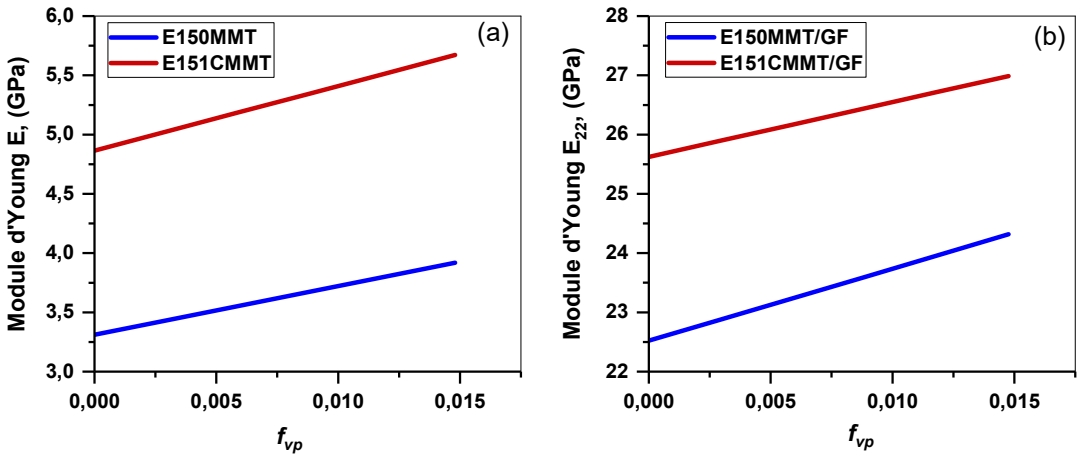


Figure 3-46: Evolution du module d'Young en fonction de la fraction massique de nanotubes de carbone (2 % en MWCNTs) et de montmorillonite (1 à 5 % en MMT), (a) nanocomposites et (b) composites stratifiés

Pour les nanocomposites (Figure 3-46a), le module d'Young est passé de 4,86 GPa pour E151CMMT0 à 5,68 GPa pour E151CMMT5, ce qui représente une augmentation de 16,61 %. Cette augmentation se situe à 44,98 % lorsqu'on compare le module d'Young du nanocomposite E151CMMT5 à celui du E150MMT5. La même évolution du module d'Young est également constatée dans le cas des composites stratifiés (Figure 3-46a). Pour ces derniers, le module d'Young E_{22} a augmenté de 5,35 % pour E151CMMT5/GF en comparaison au composite E151CMMT0/GF qui affiche un module d'Young de 25,61 GPa. L'écart entre les modules d'Young des composites E151CMMT5/GF et E150MMT5/GF est estimé à 11,03 %.
Le module d'Young augmente en présence des MWCNTs (Figure 3-45) et MMT (Figure 3-38) et cette augmentation est encore plus élevée (Figure 3-46) lorsque les MWCNTs et MMT sont associés dans un même composite. La valeur ajoutée au module d'Young du composite résultant provient de la rigidité élevée des deux types de nanoparticules. Cette prédiction du module d'Young peut se justifier sur la base des résultats obtenus plus haut (Figure 3-45 et Figure 3-38) où la comparaison des modules Young effectifs aux données expérimentales a donné satisfaction. Sur la base donc de la littérature [158–160], les résultats numériques obtenus pourraient donner lieu à une perspective de mise en œuvre de composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés de MWCNTs et MMT, pour la validation des résultats expérimentaux qui en découleraient.

Conclusion partielle

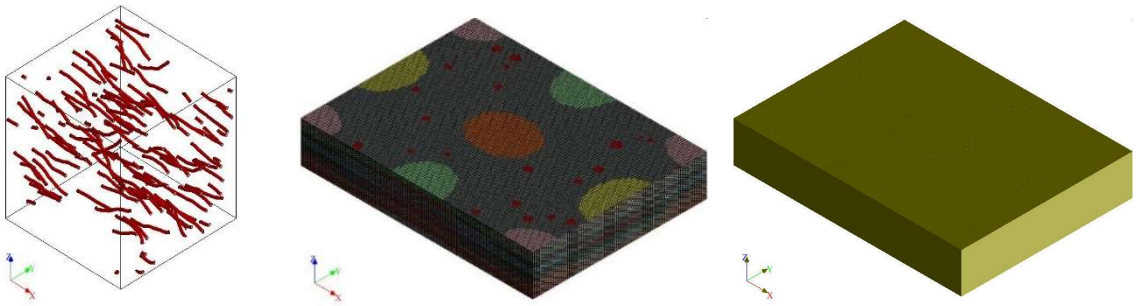
Ce chapitre a concerné principalement la détermination des propriétés élastiques effectives des matériaux composites hybrides au travers de modèles d'homogénéisation multi-échelles basée sur la méthode de calcul par éléments finis au moyen de Digimat-FE. Les microstructures (VERs) ont été reconstruites sur la base de la caractérisation microstructurale des composites en considérant les paramètres des nanoparticules, tels que la fraction volumique, la forme, le facteur de forme et l'état de dispersion. Les conditions périodiques de bords (PBC) ont été appliquées aux modèles numériques et le calcul par éléments finis a été effectué par le solveur Digimat en mode quasi-statique. Dans le cas des nanocomposites, les propriétés effectives augmentent avec la fraction massique de la montmorillonite (MMT). La comparaison des modules d'Young effectifs et expérimentaux a été concordante avec les nanocomposites PMMA/Cloisites 20A ou 30B de facteur de forme de 0,02 et pour les nanocomposites Elium/MMT de facteur de forme de 0,05. Les propriétés effectives diminuent en présence des Nanostrengths® M53 quel que soit le facteur de forme des nanoparticules. Une augmentation des propriétés est cependant observée pour la matrice

Elium contenant les MWCNTs. Dans le cas des composites stratifiés, l'évolution des propriétés effectives dépendaient des propriétés homogénéisées de la matrice avec ou sans les nanoparticules et la déformation des torons qui s'est traduite par leur tortuosité. Une baisse du module d'Young de 9,82 % a été observée pour les stratifiés contenant une fraction massique de 10 % de Nanostrength® M53. Le module d'Young a baissé également à hauteur de 17,82 %, du VER non déformé au VER déformé qui présente une tortuosité élevée des torons. Toutefois, l'impact de la tortuosité sur le module d'Young a diminué pour un tissu de verre de densité élevée, tel que constaté pour les stratifiés contenant la MMT et les MWCNTs, où une baisse d'environ 9,72 % du module d'Young a été observée. Par l'utilisation du modèle d'homogénéisation multi-échelles, les modules d'Young effectifs des VERs à plis déformés ont concordé aux modules d'Young expérimentaux, ce qui n'a été le cas des propriétés qui découlent du modèle d'homogénéisation en une étape. De ce fait, le modèle d'homogénéisation multi-échelles a donc été utilisé pour prédire les propriétés d'un composite stratifié contenant à la fois la MMT et les MWCNTs. Les résultats ont montré que les modules d'Young prédits ont été bien plus élevés que ceux du composite ne contenant qu'un seul type de nanoparticule.

Mises à part les propriétés intrinsèques dont disposent les nanoparticules, les propriétés homogénéisées des nanocomposites dépendent principalement de la fraction massique, du facteur de forme et de l'orientation des nanoparticules. Pour les nanoparticules de forme plaquettaire, les meilleures propriétés sont obtenues pour le plus petit facteur de forme des nanoparticules. De plus, la forme attribuée aux nanoparticules orientées de manière aléatoire n'impacterait pas les propriétés effectives comme démontré dans le cas du PMMA/Cloisites 20A ou 30B. Quant aux nanoparticules de formes tubulaires, les meilleures propriétés sont obtenues pour le plus grand facteur de forme et elles sont encore plus élevées si les nanoparticules sont orientées dans la direction de sollicitation, telle qu'observée au niveau de la matrice Elium acrylique charge de MWCNTs. Le modèle d'homogénéisation multi-échelles adoptée montre clairement que les propriétés homogénéisées des composites stratifiés dépendent des propriétés effectives de la matrice chargée et de la tortuosité des torons qui varie selon la densité des fibres de verre.

En sommes, le modèle d'homogénéisation multi-échelles utilisé a permis de valider les résultats expérimentaux et cela montre la grande performance de Digimat-FE dans la prédiction du comportement mécanique des nanocomposites et composites stratifiés. Les propriétés effectives des composites stratifiés serviront à alimenter des modèles numériques de l'étude de la résistance à l'impact basse vitesse des composites qui est traitée dans le chapitre 4.

Chapitre 4 : Etude de la résistance à l'impact basse vitesse des composites fibres de verre/Elium acrylique contenant des nanoparticules



Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude de la résistance à l'impact basse vitesse des composites stratifiés contenant les copolymères à blocs (les Nanostrength® M53) et les nanotubes de carbone multi-parois (les Graphistrength® CW2-LA1 (MWCNTs)). Cette étude de la résistance à l'impact est traitée en deux grandes parties. La première partie se rapporte à la caractérisation expérimentale de l'impact basse vitesse pour laquelle le principe de l'essai d'impact basse vitesse est d'abord mise en évidence. Il s'en suit la description du dispositif expérimental et les techniques utilisées pour capter les informations de la résistance du composite impacté. Les courbes typiques de l'essai d'impact sont également décrites. Pour finir, les caractéristiques, telles que la force maximale, l'énergie absorbée et élastique ainsi que le seuil de pénétration sont déterminées pour chaque type de composite stratifié. La deuxième partie porte sur la simulation numérique de l'impact basse vitesse qui est réalisée via une VUMAT implémentée dans le logiciel Abaqus. Elle commence par la description du plan de la simulation numérique pour lequel les propriétés effectives des composites stratifiés, déterminées au chapitre 3, sont utilisées dans la création des modèles macroscopiques. Les paramètres d'endommagement utilisés, tels que les critères de Hashin et la loi B-K sont ensuite détaillés y compris les conditions aux limites appliquées sur les modèles géométriques. Les courbes numériques sont enfin comparées à celles déterminées par la voie expérimentale. Les propriétés obtenues à l'expérimentale comme au numérique seront commentées, discutées et comparées entre-elles, selon le type de composite stratifié.

1. Caractérisation expérimentale de l'essai d'impact basse vitesse des composites stratifiés

1.1 Principe de l'essai d'impact basse vitesse

L'essai d'impact basse vitesse des composites stratifiés à matrice polymère est effectué selon la norme ASTM Standard D7136/D7136M–12 [295], plus précisément la méthode d'indentation quasi statique D6264/D6264M dont une description est faite dans la littérature [8, 21, 84, 164, 214]. L'éprouvette standard utilisée a pour dimensions latérales 100 ×150 mm^2 et est placée sur le support de base du dispositif de l'essai à l'aide d'ergots de positionnement (Figure 4-1). Une entaille de dimensions latérales $75 \pm 1 \times 125 \pm 1$ mm^2 est prévue à cet effet pour permettre à l'éprouvette une distance d'appui d'environ 12 mm. L'éprouvette est maintenue en position par un système de bridage qui lui permet un fléchissement optimal sous la charge de l'impacteur. En fonction de l'énergie d'impact souhaitée, le contact entre l'impacteur et l'éprouvette a lieu par la conversion de l'énergie potentielle (due à la dénivellation entre l'impacteur et l'éprouvette) en

énergie cinétique. La trajectoire de l'impacteur est mesurée à l'aide de capteur rapides de force et de déplacement dont dispose la machine de l'essai. Si on considère l'instant t_0 comme le moment du contact (impacteur-éprouvette), l'énergie cinétique E_0 de l'impacteur de masse m vaut :

$$E_0 = \frac{1}{2}mv_0^2 \tag{4-1}$$

avec v_0 la vitesse de l'impacteur à l'instant t_0. Cette vitesse varie en fonction du temps t d'impact dépendamment de la résistance opposée par l'éprouvette et des forces de frottement de contact. Ainsi, l'expression de l'énergie cinétique instantanée $E(t)$ de l'impacteur et celle de la vitesse induite $v_i(t)$ prennent les formes suivantes [20, 296] :

$$E(t) = \frac{1}{2}m(v_0^2 - v_i^2(t)) \tag{4-2}$$

et

$$v_i(t) = v_0 - \frac{1}{m}\int F(t)\,dt \tag{4-3}$$

avec $F(t)$, la force instantanée de l'impacteur mesurée par les capteurs de forces. Si l'éprouvette n'a pas été perforée, cela suppose qu'elle détient une certaine énergie élastique. Dans ce cas, l' énergie absorbée par l'éprouvette $E_a(t)$ en fonction du temps t est déterminée par la relation suivante [295]:

$$E_a(t) = \frac{1}{2}m(v_0^2 - v_i^2(t)) + mg\delta(t) \tag{4-4}$$

où g et $\delta(t)$ représentent respectivement la pesanteur et le déplacement de l'impacteur en fonction du temps. Pour caractériser la résistance du matériau, on représente souvent la force F (N) de l'impacteur en fonction du déplacement d (mm) de l'éprouvette et l'énergie d'impact E_i (J) en fonction temps t (ms), qui sont les courbes typiques en matière d'impact basse vitesse [8, 84, 164, 214].

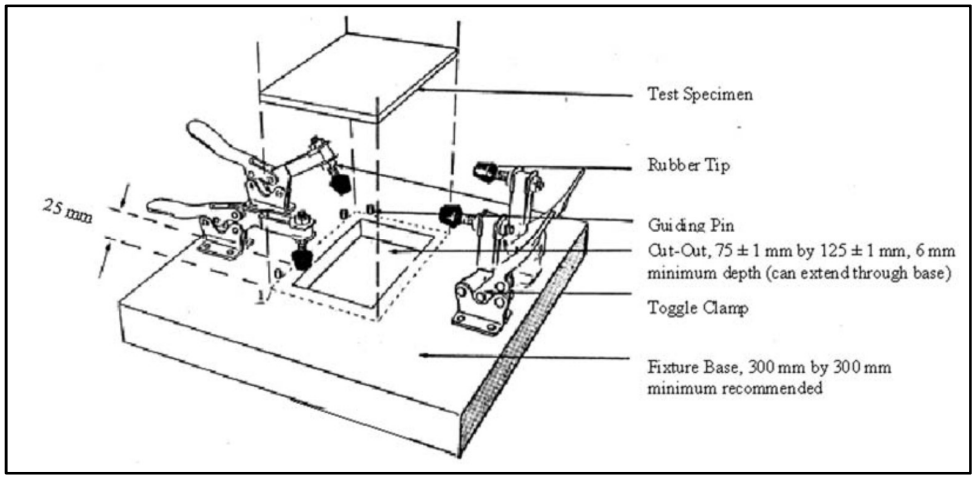


Figure 4-1: Mise et maintien en position de l'éprouvette pour l'essai d'impact basse vitesse [295]

1.2 Caractérisation de l'essai d'impact basse vitesse

Les essais d'impact basse vitesse ont été effectués au moyen des tours de chute Instron CEAST 9350 et Zwick/Roell Amsler HIT2000F (Figure 4-2) selon la norme ASTM Standard D7136/D7136M–12 [295] décrite au ci-dessus (section 1.1). La disposition des équipements varie sur les deux tours de chute, mais le mode opératoire reste le même et on voit bien la fixation des éprouvettes. L'énergie d'impact est renseignée grâce au poste de travail, la hauteur de chute est calculée en fonction de la masse du charriot qui porte l'impacteur et l'ensemble est aussitôt positionné. La vitesse de l'impacteur (juste avant l'impact) est mesurée par la cellule photoélectrique qui permet également d'activer le système anti-rebond. Les caméras rapides permettent de filmer le déplacement de l'impacteur. Le bout de l'impacteur des deux tours est de forme hémisphérique de diamètre 16 mm. La tour de chute Instron CEAST 9350 (Figure 4-2a) a été utilisée pour les essais d'impact des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53. Pour la même tour de chute, la masse de l'ensemble charriot et impacteur vaut 5,632 kg et elle dispose d'une enceinte thermique qui permet de conduire des tests en température. Les éprouvettes testés sur ce dispositif sont de dimensions latérales 150 × 100 mm^2. Les essais ont été réalisés à des énergies d'impact de 30, 40 et 50 J.

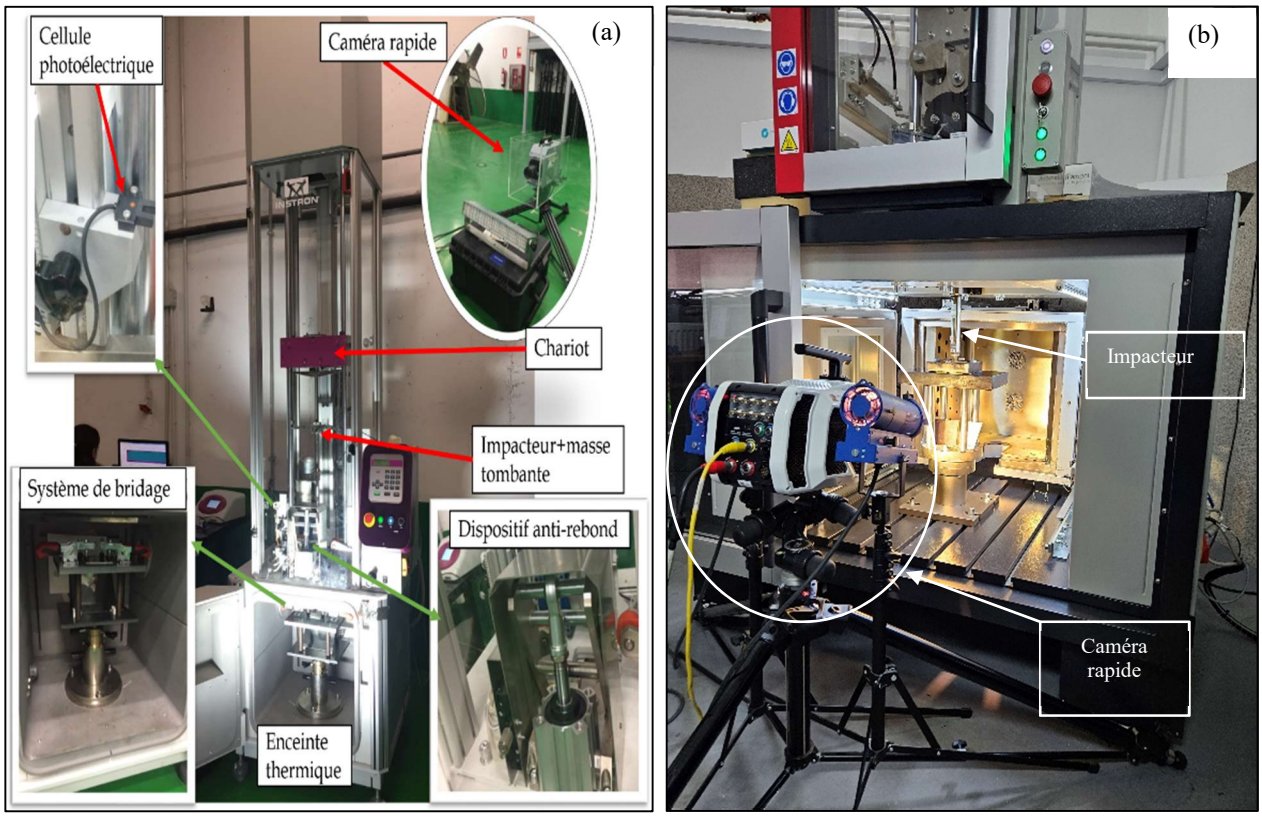


Figure 4-2: Dispositifs d'essai d'impact basse vitesse, (a) tour de chute Instron CEAST 9350 [20] et (b) tour de chute Zwick/Roell Amsler HIT2000F

La tour de chute Amsler HIT 2000F (Figure 4-2b) a servi aux essais d'impact des composites stratifiés renforcés par le Graphistrength® CW2-L A1 (MWCNTs) dont la taille latérale des éprouvettes est de 100 × 100 mm^2. L'ensemble charriot et impacteur dispose d'une masse totale d'environ 10,1 kg et les essais d'impact ont été réalisés à des énergies d'impact de 10, 20, 40 et 60 J. Les essais d'impact ont été réalisés à température ambiante (22 °C) et en moyenne, trois échantillons ont été testés pour s'assurer de la répétabilité des résultats. La réponse à la sollicitation en impact d'un composite peut être illustrée de plusieurs manières mais les allures typiques [8] couramment rencontrées sont les courbes forces-déplacement et les courbes énergies-temps. Pour une facilité d'interprétation des résultats, il convient de décrire ces courbes typiques illustrées sur la Figure 4-3 qui permettent d'évaluer le comportement mécanique d'un composite soumis à un impact basse vitesse.

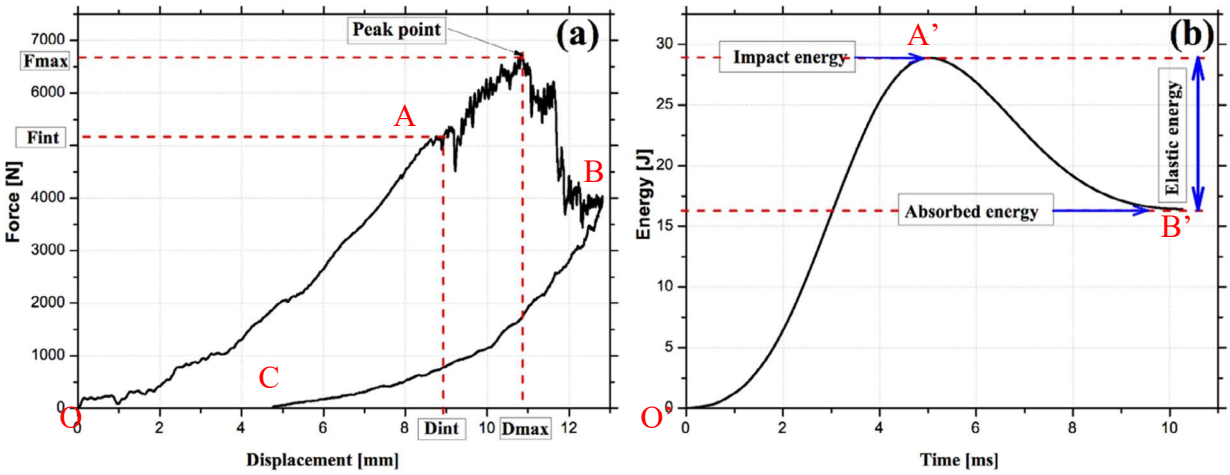


Figure 4-3: Courbes typiques d'un essai d'impact du composite stratifié fibres de verre /Elium acrylique, (a) courbe force-déplacement et (b) courbe énergie-temps [8].

La courbe force-déplacement (Figure 4-3a) présente globalement trois zones (OA, AB et BC). Dans la zone OA, une faible courbure est observée dans l'évolution de la courbe avec de petites oscillations provenant de la friction entre l'impacteur et le composite. En négligeant cette friction, la courbe présente globalement une évolution linéaire, due à la flexion élastique de la plaque composite testée. L'évolution de la courbe dans la zone AB est marquée par l'apparition des oscillations qui traduisent l'endommagement du composite. Le point A marque en effet l'initiation de l'endommagement qui évolue jusqu'à ce que la force atteigne la valeur maximale (Fmax). Cet endommagement est attribué à la fissuration matricielle [163]. La rigidité du composite baisse progressivement sous l'effet de la charge jusqu'au point B. Cette seconde partie traduit l'évolution et la propagation de l'endommagement dans le composite, consécutifs à des

fissurations plus prononcées dans le composite, au délaminage des torons et à la rupture des fibres. La région BC correspond au retour de l'impacteur. Finalement, la courbe force-déplacement permet de déterminer la force d'initiation de l'endommagement (Fint), la force maximale (Fmax) ainsi que les déplacements (Dint) et (Dmax) qui leurs sont respectivement associés.

La courbe de l'énergie en fonction du temps (Figure 4-3b) met en évidence deux régions (O'A' et A'B'). Dans la région O'A', l'énergie a l'allure similaire d'une fonction carrée jusqu'au point A' ou un amortissement est observé. L'énergie d'impact (E_i) est atteinte au point A'. Cette énergie décroit ensuite jusqu'à atteindre un palier dont la valeur correspond à l'énergie absorbée (E_a) par le composite stratifié. La totalité de cette énergie sert à générer de l'endommagement dans le matériau composite jusqu'à ce que ce dernier rompe sous certaines valeurs, et dans ce cas, toute l'énergie d'impact serait absorbée par le matériau composite. Dans le cas où l'énergie d'impact n'est pas totalement absorbée, le matériau détient une énergie élastique (E_e) qui sert au retour de l'impacteur. L'énergie élastique est déduite de la différence entre l'énergie d'impact et l'énergie absorbée par le composite stratifié. Plus l'énergie élastique est grande et moins est le déplacement résiduel (OC). Il convient de signifier que l'allure de la courbe énergie-temps diffère en fonction de plusieurs paramètres notamment la nature de la matrice, la température, la forme de l'impacteur et l'énergie d'impact [8, 21]. Ainsi, la force maximale et l'énergie absorbée par le composite stratifié dépendent également des mêmes paramètres.

1.3 Résistance à l'impact des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53)

L'amélioration de la résistance à l'impact des composites stratifiés contenant des nanocharges a été évaluée non seulement par l'intensité de l'effort maximal et du déplacement associé à cet effort, mais aussi par la valeur de l'énergie absorbée et/ou élastique. Un autre critère désigné par le seuil de pénétration a été également utilisé, ce dernier sera défini dans la suite de l'analyse des résultats.

L'effet de la fraction massique des Nanostrength® M53 sur les composites stratifiés est présenté sur la Figure 4-4 et les paramètres des résultats des essais d'impact sont mentionnés dans le Tableau 4-1. Les Figures 4-4a, b présentent les résultats obtenus à 30 J. Les courbes force-déplacement (Figure 4-4a) affichent approximativement la même allure ascendante, cela supposerait que les Nanostrengths n'auraient pas d'effet dans cette phase qui peut s'apparenter à une flexion élastique des plaques composites. Néanmoins, le Tableau 4-1 précise que la force maximale la plus élevée et le déplacement associé sont obtenus pour le composite E150NS10/GF.

Pour cette même énergie d'impact (30J), les forces maximales des composites E150NS5/GF et E150NS15/GF sont moins élevées que celles du composite stratifié sans Nanostrengths (E150T1/GF).

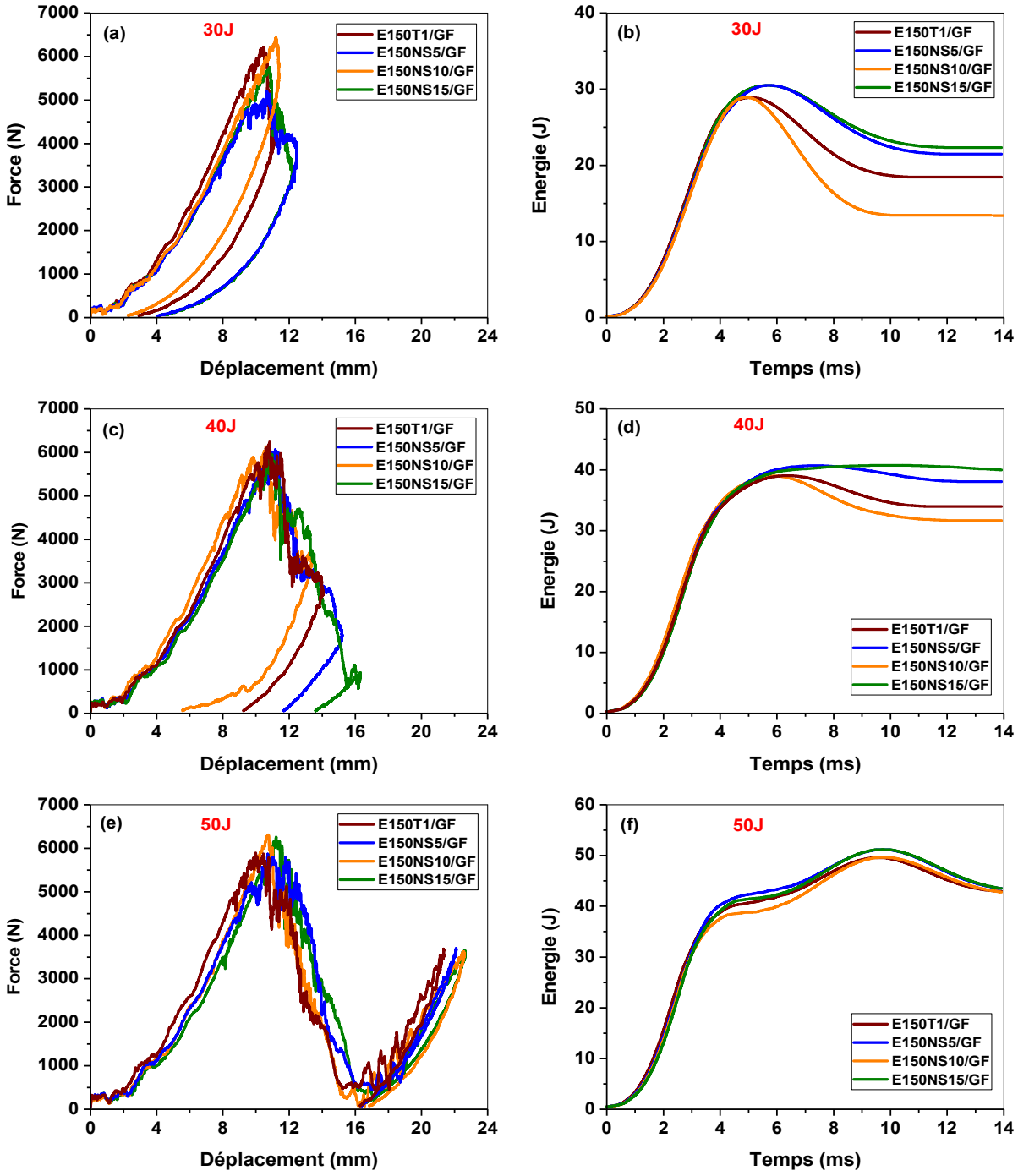


Figure 4-4: Effet de la fraction massique des Nanostrength® M53 sur les propriétés à l'impact basse vitesse des composites stratifiés, (a, c, e) courbes force-déplacement pour des énergies d'impact de 30,40 et 50 J ; (b, d, f) courbes énergie-temps pour des énergies d'impact de 30,40 et 50 J

En se référant aux courbes force-déplacement pour les trois énergies d'impact (Figure 4-4 a, c, e), il apparaît que l'ensemble des courbes présentent les trois zones décrites précédemment (Figure 4-3a), à l'acception des courbes obtenues pour une énergie d'impact de 50 J (Figure 4-4e) qui affichent en plus une remontée de l'effort à partir d'un déplacement de 16 mm. Presque l'ensemble de ces composites présente les mêmes types d'endommagement, en l'occurrence la fissuration matricielle pour les faibles déplacements jusqu'à un déplacement de Dmax, suivi par des délaminages successifs et la rupture des fibres. On peut cependant remarquer dans le Tableau 4-1 qu'à part le composite E150NS10/GF, les composites E150NS5/GF et E150NS15/GF présentent des forces maximales nettement moins élevées que celle du composite E150/GF.

L'analyse des courbes énergie-temps (Figure 4-4b) montre que le composite stratifié E150NS10/GF a absorbé moins d'énergie pour une énergie d'impact de 30 J comparativement aux autres composites. Ce qui signifie qu'une partie de l'énergie d'impact a été restituée à l'impacteur sous forme d'énergie élastique qui vaut 14,32 J. Cette énergie élastique qui est presque la moitié de l'énergie d'impact montre que ce composite présente moins d'endommagements que tous les autres. Cette tendance se confirme pour les énergies d'impact de de 40 et 50 J. Pour ces deux énergies, les forces maximales sont presque similaires pour tous les composites.

Tableau 4-1: Résultats d'impact basse vitesse des composites stratifiés renforcés par les Nanostrength® M53 à 30, 40 et 50 J

Composites Stratifiés	E_i (J)	E_a (J)	E_e (J)	F (N)	D (mm)
E150T1/GF	30	18,82 ± 0,83	10,04 ± 0,82	6368,36 ± 225,	11,01 ± 0,05
	40	33,41 ± 0,57	05,47 ± 0,57	6381,82 ± 224,	13,86 ± 0,33
	50	43,72 ± 1,64	05,52 ± 1,68	6168,34 ± 157,	20,91 ± 0,69
E150NS5/GF	30	22,15 ± 1,01	08,33 ± 1,04	5632,64 ± 612,	12,23 ± 0,40
	40	38,03 ± 0,18	02,26 ± 0,53	5959,39 ± 116,	15,27 ± 0,42
	50	43,28 ± 0,43	07,41 ± 0,67	5955,84 ± 181,	22,18 ± 0,02
E150NS10/GF	30	14,04 ± 0,57	14,32 ± 0,98	6427,61 ± 235,	11,45 ± 0,20
	40	32,11 ± 0,87	06,75 ± 0,87	6388,19 ± 393,	13,40 ± 0,06
	50	42,25 ± 0,07	07,09 ± 0,06	6241,83 ± 372,	22,71 ± 0,11
E150NS15/GF	30	21,85 ± 0,61	08,62 ± 0,61	5950,17 ± 297,	12,13 ± 0,21
	40	37,65 ± 2,58	02,90 ± 2,51	5938,12 ± 523,	15,44 ± 1,31
	50	41,57 ± 1,68	08,54 ± 0,57	5763,06 ± 650,	22,77 ± 0,07

L'analyse des résultats des essais d'impact montrent un effet positif des Nanostrength® M53 quant à l'amélioration des propriétés de la matrice à la tenue à l'impact qui est traduite par une faible énergie absorbée et une force maximale attribuées au composite E150NS10/GF. En effet, comme reporté par Bashar et al. [9], la tenue à l'impact en présence des copolymères à blocs proviendrait de leur faculté à se solubiliser dans les résines polymères et permettant ainsi de former une nano-structuration capable de lutter contre la fissuration matricielle et cela est confirmé dans [84, 162, 164]. Cette solubilité permettrait aux Nanostrength® M53 d'être bien dispersés à l'échelle nanométrique (Figure 2-25b, d et Figure 2-26) et de créer de fortes liaisons avec les chaînes polymères de la matrice Elium acrylique. De plus, l'élastomère (PBa, poly(butyl acrylate)) contenu dans la structuration des Nanostrength® M53 leurs confère un grand allongement à la rupture d'environ 90 %. La matrice acrylique étant elle-même sensible à la vitesse de déformation [297, 298], le grand allongement ainsi qu'une bonne dispersion des Nanostrength® M53 peuvent donner un bon comportement d'expansion élastique à l'échelle nanométrique, ce qui expliquerait la faible énergie absorbée (Figure 4-4b, d). La lutte contre la fissuration matricielle découle en fait de la cavitation du noyau caoutchouteux qui se présente sous forme de micelles ou vésicules sphériques [8]. Sous la charge de l'impact, la cavitation des micelles fait que les microfissurations se généralisent dans le toron et cela permet non seulement de dissiper plus d'énergie dans le composite et de prévenir le délaminage des torons [9, 168]. Dans le processus de cavitation, la taille des micelles pourrait également jouer un rôle important. En effet, Bernardo et al. [172, 173] ont mentionné que les distances inter-micelles se réduisent avec la densité des copolymères et cela est visible sur la Figure 2-26. La diminution des distances inter-micelles devrait donc favoriser un bon amortissement du stratifié sous la charge d'impact en dissipant plus d'énergie dans le composite et cela est le cas du E150NS10/GF. Cependant, les composites E150NS5/GF et E150NS15/GF présentent une faible tenue à l'impact devant le composite sans charge (E150T1/GF). Cette observation pourrait être due à l'état de dispersion des copolymères pour des fractions volumiques de 5 et 15 % en Nanostrengths.

D'après les clichés MEB et AFM des micrographies des composites E150NS5/GF (Figure 2-24a et Figure 2-25b) et E150NS15/GF (Figure 2-24b), les copolymères étaient moins bien dispersés que dans le composite de E150NS10/GF (Figure 2-25d), malgré la présence de particules agrégées pour tous les stratifiés. Un mauvais état de dispersion avec des particules agrégées peut entrainer la baisse des propriétés mécaniques dues aux zones de concentrations de contraintes dans le matériau, comme il a été observé pour les propriétés élastiques (Tableau 2-12). Malgré ces cas isolés, l'ajout des copolymères à blocs de type Nanostrength aux composites stratifiés conduit

dans de nombreux cas d'étude à une bonne tenue de l'impact pour une fraction massique de 10 % en Nanostrength [21, 84, 163, 164]. Les résultats obtenus dans notre étude n'en font pas exception, en ce sens qu'ils sont en adéquation avec la littérature pour les mêmes types de composites Matadi Boumbimba et al. [8].

Les Nanostrength® M53 peuvent donc être considérés comme des dissipateurs d'énergie de déformation [299, 300] et de ce fait ils constituent d'excellents additifs pour l'amélioration de la tenue à l'impact des composites stratifiés. La tenue à l'impact basse vitesse des matériaux composites stratifiés peut être également évaluer, en plus de la force maximale et de l'énergie absorbée, par le seuil de pénétration qui se définit comme étant le point où l'énergie absorbée (E_a) est égale à l'énergie d'impact (E_i). Si l'énergie absorbée est égale à l'énergie d'impact alors il y a pénétration du projectif dans le composite stratifié. Le seuil de pénétration est donc un paramètre qui permet de déterminer l'énergie suffisante pour perforer un composite stratifié et de ce fait, il constitue un critère très utile pour évaluer la résistance aux chocs des composites stratifiés.

Nous n'avons pas trouvé judicieux de déterminer le seuil de pénétration des composites stratifiés renforcés de Nanostrength ® M53 puisque pour ces mêmes composites [8], les seuils de pénétration avaient déjà été déterminés pour les énergies d'impact de 30, 40 et 50 J . Ce critère sera plus utile pour évaluer la résistance à l'impact basse vitesse des composites stratifiés renforcés par les MWCNTs, au côté de la force maximale et de l'énergie absorbée.

1.4 Résistance à l'impact des composites stratifiés renforcés de MWCNTs

Le comportement à l'impact basse vitesse des composites stratifiés en présence de MWCNTs est présenté sur les Figure 4-5et Figure 4-6. Les résultats des essais pour les différentes énergies d'impact sont reportés dans les Tableau 4-2 et Tableau 4-3. La Figure 4-5a montre l'évolution de la force en fonction du déplacement pour une énergie d'impact de 10 J. Les courbes présentent approximativement les mêmes allures, caractérisées par une augmentation de la force jusqu'au maximum, suivies ensuite par une diminution de la force et se terminant par un faible déplacement résiduel. Ces résultats témoignent d'une augmentation globalement modérée de la force maximale avec la présence des nanotubes de carbone. Cette tendance est confirmée par la légère baisse de l'énergie absorbée, visible dans les courbes donnant l'évolution de l'énergie en fonction du temps (Figure 4-5b). On constate que le composite E151MWCNT2/GF détient la plus faible énergie absorbée moyenne, qui vaut 4,09 J, et la force maximale moyenne la plus élevée d'environ 4528,12 N est attribuée au composite E151MWCNT1,5/GF. Le faible déplacement

résiduel observé en fin d'essai, nous renseigne sur la non pénétration des plaques de composites stratifiés pour cette énergie d'impact de 10 J [8, 84]. A une énergie d'impact de 20 J, les courbes forces-déplacement (Figure 4-5c) évoluent de manière similaire que celles observées à 10 J (Figure 4-5a) mais avec des pics plus élevés. Les valeurs des forces d'impact (Tableau 4-2) en présences de MWCNTs sont globalement plus élevées que celles du composite E151T2/GF et particulièrement pour cette énergie, la valeur moyenne de la force maximale la plus élevée de 7062,45 N est obtenue pour le composite E151MWCNT0,5/GF. Le composite E151MWCNT4,0/GF présente la valeur de force maximale la plus faible et un déplacement Dmax plus élevé que celui des autres composites. Les courbes énergie-temps laissent apparaitre également cette tendance, avec en particulier une diminution bien plus significative de l'énergie absorbée en présence des nanotubes (MWCNTs). Pour ces deux énergies d'impact (10J et 20J), il semble de manière évidente que le composite stratifié E151MWCNT2/GF est celui qui présente la meilleure résistance à l'impact, car arborant l'énergie absorbée la plus faible de tous.

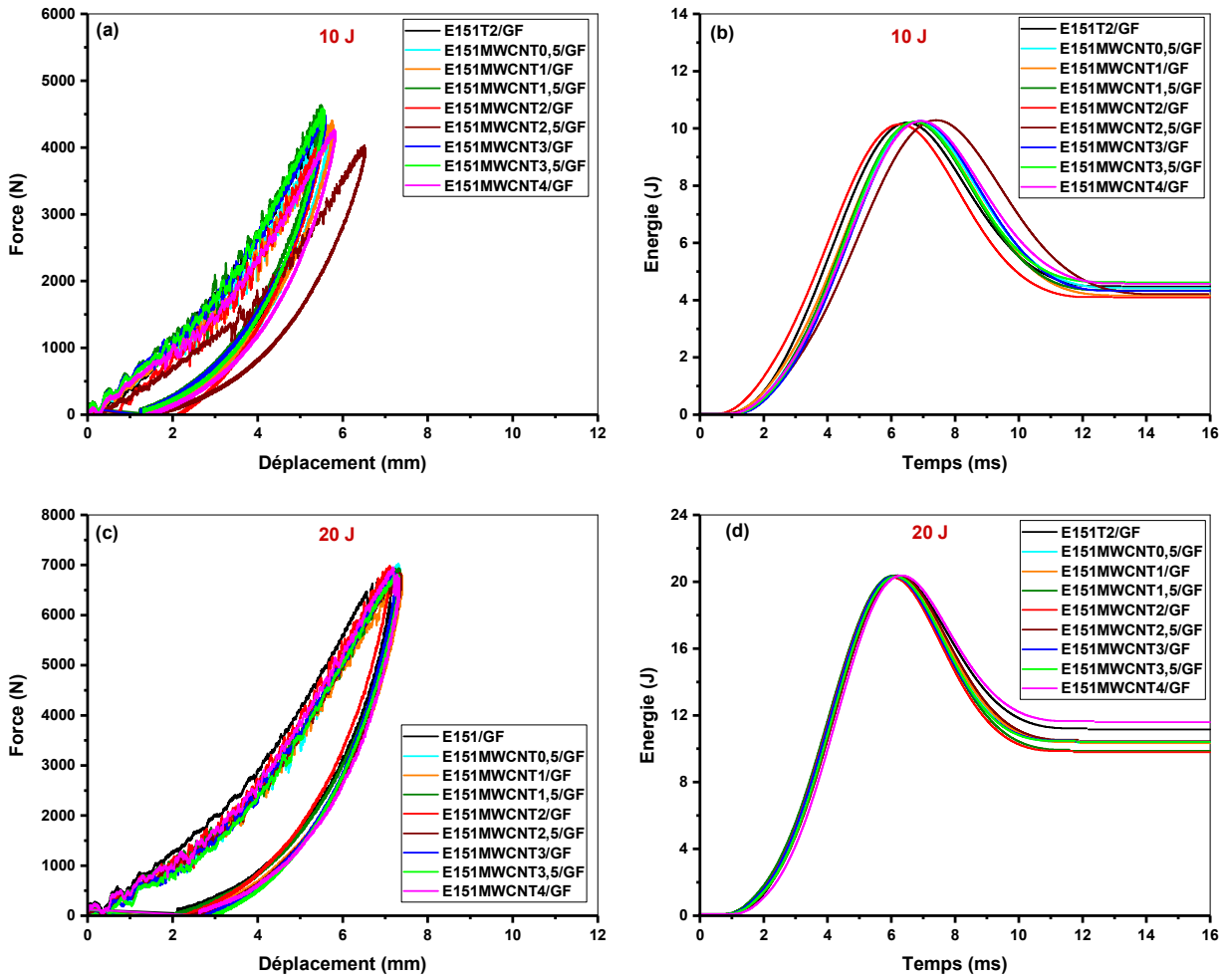


Figure 4-5: Effet de la fraction massique des nanotubes de carbone (MWCNTs) sur les propriétés à l'impact basse vitesse des composites stratifiés, (a, b) courbes forces-déplacement et énergies-temps à 10 J ; (c, d) courbes forces-déplacement et énergies-temps à 20 J

Tableau 4-2: Résultats des essais d'impact basse vitesse des composites stratifiés renforcés par des nanotubes de carbone (MWCNTs) pour des énergies d'impact de 10 et 20 J

Composites stratifiés	**10J**			**20J**		
	E_a (J)	**F (N)**	**D (mm)**	**E_a (J)**	**F (N)**	**D (mm)**
E151T2/GF	4,37±0,14	4330,91±88,63	5,43±0,01	10,95±0,3	6881,97±24,72	6,94±0,15
E151MWCNT0,5/GF	4,47±0,07	4391,28±81,03	5,66±0,03	10,47±0,17	7062,45±70,48	7,30±0,04
E151MWCNT1/GF	4,41±0,34	4477,91±104,49	5,59±0,25	11,22±1,26	6707,17±163,51	7,18±0,29
E151MWCNT1,5/GF	4,33±0,01	4528,12±147,67	5,52±0,02	10,01±0,18	6854,83±91,29	7,26±0,09
E151MWCNT2/GF	4,09±0,12	4233,52±247,65	5,51±0,08	9,80±0,39	6849,01±163,72	7,25±0,18
E151MWCNT2,5/GF	4,28±0,12	4201,88±239,83	6,09±0,62	11,19±1,04	6865,11±60,28	7,13±0,31
E151MWCNT3/GF	4,38±0,09	4355,03±181,39	5,63±0,05	10,45±0,04	7028,10±280,39	7,19±0,03
E151MWCNT3,5/GF	4,64±0,03	4391,59±264,81	5,66±0,16	10,92±0,72	6939,94±217,71	7,25±0,11
E151MWCNT4/GF	4,56±0,01	4294,66±48,23	5,82±0,01	11,63±0,06	6682,48±362,79	7,53±0,47

A 40 et 60 J (Figure 4-6, Tableau 4-3), des améliorations plus significatives sont obtenues en présence de nanotubes de carbone MWCNTs. A 40 J par exemple (Figure 4-6a, b), la force maximale augmente de manière significative en présence de nanotubes de carbone. La valeur de la force maximale avoisine 10 kN pour le composite stratifié E151MWCNT2,5/GF, ce qui représente une augmentation de plus de 12 % par rapport au composite sans nanotubes de carbone. En termes d'énergie absorbée, le composite stratifié E151MWCNT1,5/GF est celui qui présente l'énergie absorbée la plus faible, et par conséquent, la résistance à l'impact la plus élevée. Avec une valeur d'énergie absorbée se situant autour de 26 J, ce composite affiche une baisse d'énergie absorbée autour de 16,40 %, lorsqu'on le compare au composite stratifié sans nanotubes de carbone.

L'examen des courbes force-déplacement et énergie-temps à 60 J (Figure 4-6c, d) renseigne cette tendance à l'amélioration de la résistance à l'impact en présence des nanotubes de carbone. L'augmentation en termes de force maximale passe par exemple à plus de 15 % en faveur du composite stratifié E151MWCNT0,5/GF, alors que dans le même temps, la baisse de l'énergie absorbée la plus significative se situe à 11% pour le composite stratifié E151MWCNT1/GF. Les courbes énergie-temps obtenues à 60 J, révèlent enfin que, le seuil de pénétration a été atteint

pour le composite stratifié sans nanotubes de carbone. En effet, l'énergie absorbée de ce composite est quasiment égale à son énergie d'impact, et son déplacement résiduel demeure le plus élevé de tous. L'ensemble de ces résultats concordent avec l'analyse du seuil de pénétration de chaque composite (Figure 4-7).

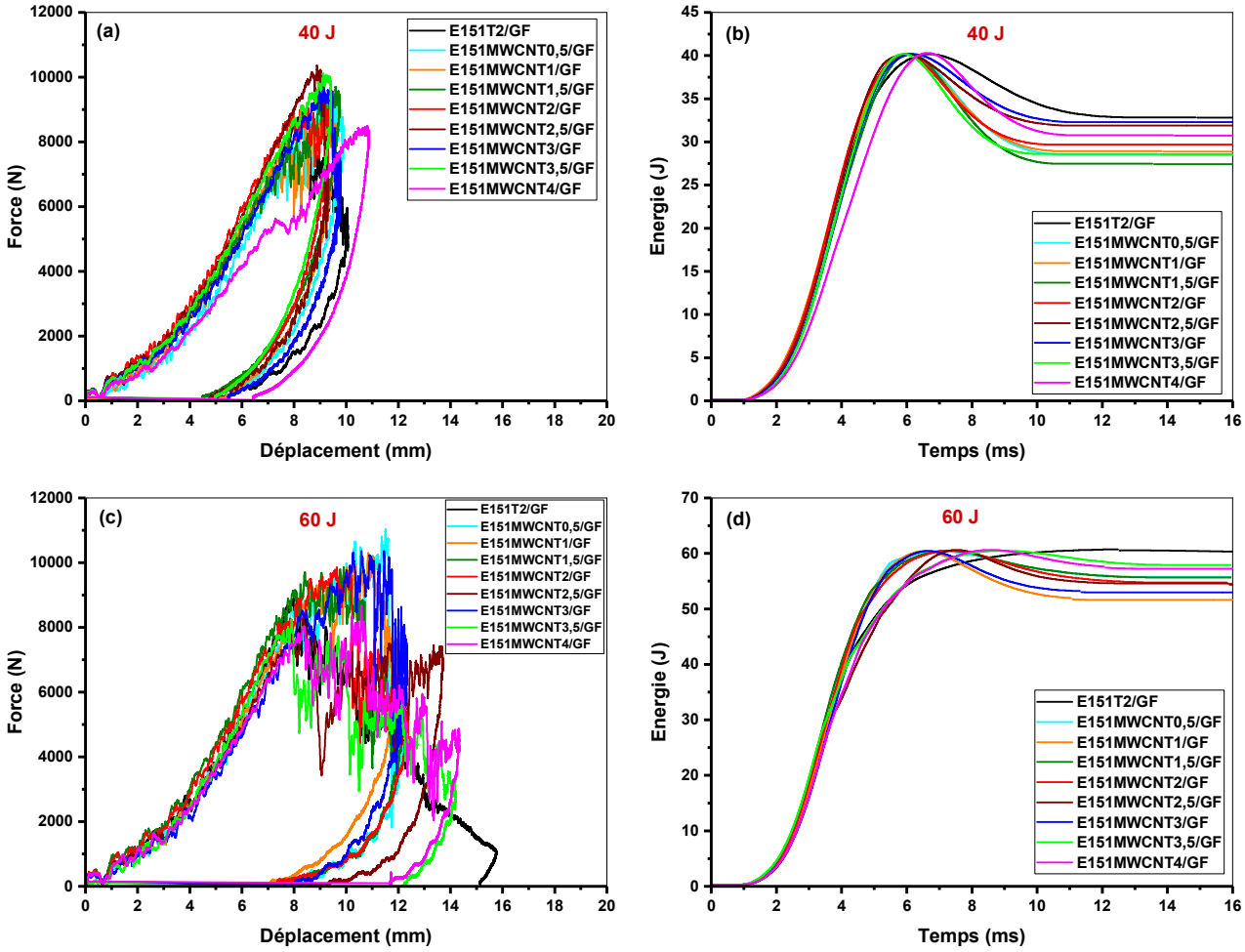


Figure 4-6: Effet de la fraction massique des nanotubes de carbone (MWCNTs) sur les propriétés à l'impact basse vitesse des composites stratifiés, (a, b) courbes forces-déplacement et énergies-temps à 40 J ; (c, d) courbes forces-déplacement et énergies-temps à 60 J

Tableau 4-3: Résultats des essais d'impact basse vitesse des composites stratifiés renforcés par les nanotubes de carbone (MWCNTs) pour les énergies d'impact de 40 et 60 J

Composites stratifiés	**40 J**			**60 J**		
	E_a (J)	**F (N)**	**D (mm)**	**E_a (J)**	**F (N)**	**D (mm)**
E151T2/GF	32,81±1,75	8770±221,19	7,94±0,58	59,41±1,22	9080,12±12,47	8,65±0,79
E151MWCNT0,5/GF	28,51±0,07	9618,71±10,84	9,32±0,08	55,90±0,54	10518,41±692,29	10,79±1,04
E151MWCNT1/GF	29,73±1,19	9130,72±78,61	9,08±0,43	53,89±3,22	9283,29±1401,39	10,62±0,33
E151MWCNT1,5/GF	27,43±1,36	9445,06±362,68	9,17±0,62	55,04±0,61	9944,17±184,86	10,26±0,48
E151MWCNT2/GF	29,99±0,41	9121,14±111,67	8,66±0,15	54,87±0,44	10285,72±667,89	9,79±0,19
E151MWCNT2,5/GF	32,43±0,75	9806,17±780,12	8,74±0,23	55,01±0,89	9059,79±1153,63	9,16±1,11
E151MWCNT3/GF	32,94±0,91	9590,73±106,79	9,22±0,09	55,73±3,88	9948,38±544,29	9,47±1,60
E151MWCNT3,5/GF	30,15±2,22	9243,42±1210,56	9,60±0,66	57,51±0,28	8890,09±954,84	8,69±1,08
E151MWCNT4/GF	30,47±0,37	9210,92±1020,39	9,83±1,41	58,96±2,46	8631,99±9,76	9,99±0,84

Le seuil de pénétration, défini par différents auteurs dans la littérature [8, 21, 84], est l'un des paramètres les plus utilisés pour évaluer la résistance à l'impact basse vitesse des composites stratifiés. Dans les approches décrites par Aktas et al, [83] et Reis et al, [301], le seuil de pénétration peut être déterminé de deux manières différentes. Ces auteurs ont proposé un diagramme de profil énergétique (DEP) qui consiste à tracer la courbe de l'énergie absorbée (E_a) en fonction de l'énergie d'impact (E_i). Le seuil de pénétration est atteint lorsque l'énergie absorbée est égale à l'énergie d'impact, soit $E_a = E_i$. Une autre méthode qui consiste à tracer l'énergie élastique (E_e) en fonction de l'énergie d'impact (E_i), et d'approcher l'évolution de l'énergie élastique en fonction de l'énergie d'impact par un polynôme du second degré, permet de calculer de manière approchée la valeur du seuil de pénétration. Dans cette approche, le seuil de pénétration correspond à la racine non nulle de ce polynôme de second degré [83, 301]. Les deux méthodes ont été utilisées dans [8], ce qui leurs a permis de déterminer les seuils de pénétration des composites stratifiés renforcés par les Nanostrength® M53. Dans notre étude, les mêmes méthodes ont été utilisées.

Pour les énergies d'impact de 10 J et 20J (Figure 4-7a), toutes les énergies absorbées sont quasiment regroupées au-dessous de la ligne d'égale énergie mais une nette différence est visible à partir de 40 J. Tous les composites renforcés de nanotubes de carbone absorbent moins d'énergie

que le composite E151T2/GF de 40J à 60 J et cela confirme les observations faites sur les Figure 4-6b, d. On constate également que l'énergie absorbée par le composite E151T2/GF est sur la ligne d'égale énergie pour l'énergie d'impact de 60 J tandis que celles des autres composites se trouvent au-dessous de ladite ligne. Le seuil de pénétration du composite sans nanotubes de carbone se situerait à moins de 60 J et ceux des composites renforcés de nanotubes de carbone seraient au-delà de 60 J (Figure 4-7b).

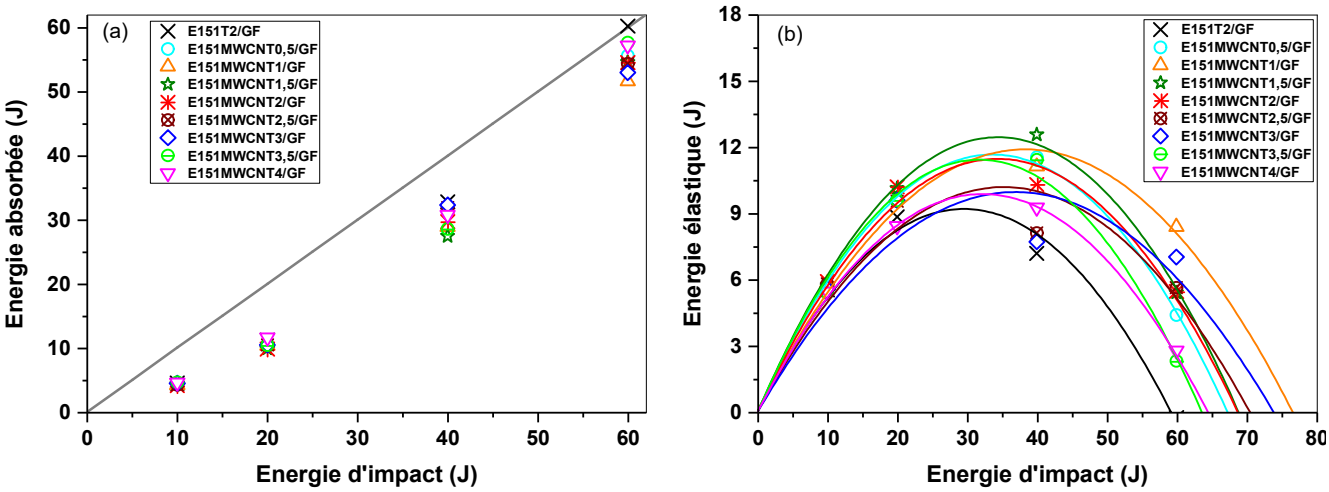


Figure 4-7: Effet de la fraction massique des nanotubes de carbone (MWCNTs) sur le seuil de pénétration des composites stratifiés, (a) courbes des énergies absorbées en fonction de l'énergie d'impact et (b) courbes des énergies élastiques en fonction de l'énergie d'impact

On constate effectivement sur la Figure 4-7b que le seuil de pénétration du composite E151T2/GF est situé à environ 59,18 J et les autres sont bien au-delà de 60 J. Le composite renforcé de 1 % de Graphistrength® CW2 LA1 détient le seuil de pénétration maximal qui est évalué à 76,65 J. Ces observations sont confirmées par les images présentant les zones de dommage (Figure 4-8) des composites E151MWCNT1/GF, E151MWCNT2 /GF et E151T2/GF. L'analyse des zones de dommages des trois composites montre que ces derniers détiennent quasiment la même résistance à l'impact pour les énergies de 10 et 20 J tel qu'il n'y a pas de pénétration. A partir de 40 J, la face impactée du composites E151T2/GF affiche un début de pénétration ce qui n'est pas le cas pour les composites contenant les MWCNTs. La différence de résistance à l'impact d'entre les composites s'observe visiblement à 60 J. On voit clairement la pénétration du projectile sur les deux faces du composite E151T2/GF et de même pour la face impactée du composite contenant 2 % en MWCNTs. A cette même énergie, le composite contenant 1 % en MWCNTs ne présente aucune trace de pénétration de projectile. Cette observation montre que le composite E151MWCNT1/GF détient une meilleure résistance à l'impact, telle qu'observée sur les

Figure 4-6 et Figure 4-7. On en déduit alors pour ce dernier, une amélioration de la résistance de l'ordre de 22,80 % par rapport à celle du composite sans nanotubes de carbone.

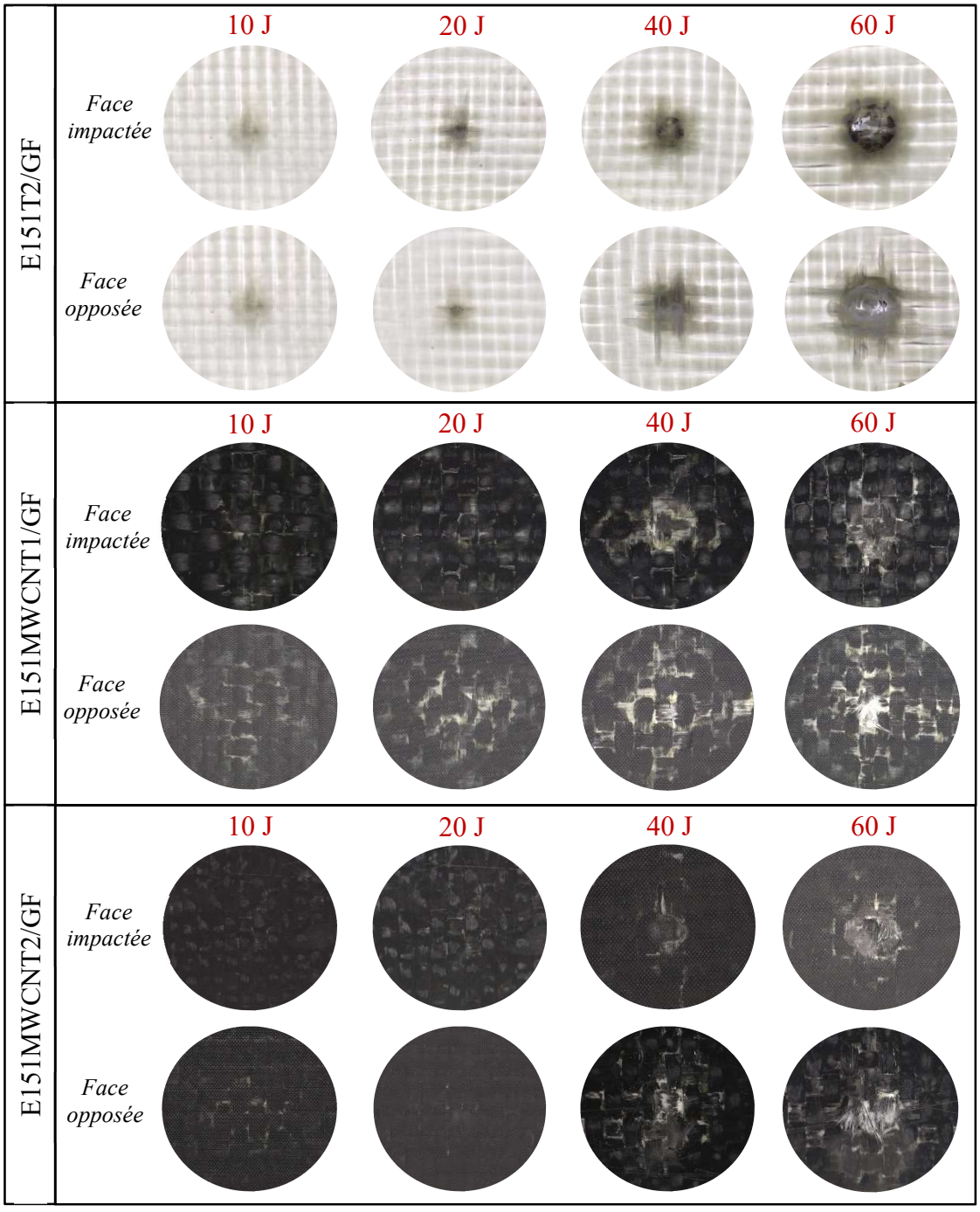


Figure 4-8: Effet de la fraction massique des nanotubes de carbone (MWCNTs) sur la zone d'endommagement des composites stratifiés E151T2/GF, E151MWCNT1/GF et E151MWCNT2/GF

L'analyse des résultats montre un effet positif de l'utilisation des nanotubes de carbone dans l'amélioration de résistance à l'impact des composites stratifiés pour toutes les énergies d'impact utilisées. Cette amélioration qui s'est traduite en termes de force maximale, d'énergie absorbée et de seuil de pénétration est valable pour toutes les fractions massiques de MWCNTs.
L'amélioration de la résistance à l'impact des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone proviendrait de la bonne adhésion interfaciale fibres-matrice qui est fortement due à l'imprégnation des fibres de verre, Dheepthi et al. [140]. Cette bonne adhésion a permis d'obtenir une grande surface de sollicitation des fibres de par le facteur de forme élevé des MWCNTs, favorisant ainsi un meilleur transfert des contraintes internes vers les fibres [143, 150]. En plus de la bonne adhésion des MWCNTs aux fibres, la bonne tenue à l'impact proviendrait également de la grande tortuosité des MWCNTs qui constitue en fait une sorte de labyrinthe dans le composite hybride et qui empêche la propagation de l'endommagement (fissuration matricielle, délaminage et ruptures de fibres), Domun et al. [144]. Les nanotubes de carbone ayant également une grande ténacité [10, 247, 302], ils procureraient non seulement une bonne ténacité au composite hybride résultant mais absorberait également l'énergie de déformation sous la charge de l'impacteur, Grimmer et Dharan [145]. C'est ce qui pourrait expliquer la bonne tenue à l'impact des composites renforcés de nanotubes de carbone.

On note également que les composites ayant des concentrations en MWCNTs allant de 0,5 à 3 % détiennent des seuils de pénétration bien plus élevés (Figure 4-7b) et la maximale est obtenue à 1 %. Ce constat peut être attribué à la bonne dispersion du Graphistrength sur les fibres de verre. Au-delà de 3 % en MWCNTs, les composites E151MWCNT3,5/GF et E151MWCNT4/GF admettent des seuils de pénétration respectifs d'environ 63,61 J et 64,48 J. Ces valeurs sont moins élevées que celles déterminées pour des fractions massiques comprises entre 1 et 3 %. Cette tendance est presque la même observée pour les modules d'Young (Figure 2-35) et cela proviendrait de la présence d'agrégats de nanotubes de carbone qui sont des sources de perte de modules et de résistance des matériaux [124, 156, 157].

Il n'est pas aisé de comparer les résultats à l'impact des composites renforcés de MWCNTs aux composites contenant des Nanostrength ® M53 du moment où les tissus de verre et les dimensions des éprouvettes étaient différents. Cependant, les forces maximales obtenues avec l'ajout de MWCNTs (Tableau 4-3) sont bien plus élevées que celles des composites contenant les Nanostrength® M53 (Tableau 4-1). L'avantage peut être donc attribué aux composites renforcés par les nanotubes de carbone et par conséquent, ces composites stratifiés détiendraient la meilleure performance du point de vue de la caractérisation mécanique.

Une simulation numérique de l'impact basse vitesse a été faite en vue de la prédiction du comportement mécanique à l'impact des composites. Les approches de modélisation et la simulation numérique sont traitées dans la section suivante.

2. Modélisation et simulation numérique de l'impact basse vitesse des composites stratifiés contenant des nanocharges

La simulation de l'impact basse vitesse a été réalisée au moyen du logiciel Abaqus/CAE. Nous avons effectué ces simulations pour les matériaux dont nous disposions de données expérimentales, à savoir les composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53 et les nanotubes de carbone (MWCNTs). Ces simulations ont été faites au moyen de l'approche ply-fabric, que nous prendrons le soin de détailler dans ce qui suit. Un plan de travail a été établi à cet effet pour décrire les étapes de la simulation numérique.

2.1 Plan de la simulation de l'impact basse vitesse des composites stratifiés

La Figure 4-9 décrit le plan de la simulation de l'impact basse vitesse des composites stratifiés qui est basé sur une modélisation macroscopique des composites stratifiés avec le logiciel Abaqus/CAE. Le modèle macroscopique qui sert au test est créé sur la base des propriétés élastiques effectives des composites stratifiés. L'impacteur est également modélisé dans le même temps. La simulation numérique a été réalisée via l'utilisation d'une VUMAT intégrée dans Abaqus/CAE en considérant les vitesses de déplacement de l'impacteur correspondantes aux énergies d'impact de l'expérimental. Les propriétés caractéristiques de la résistance à l'impact telles que l'énergie absorbée et la force maximale associée ont été déterminées. Plus de précisions seront apportées dans la section suivante mais avant, une brève description du logiciel Abaqus est faite.

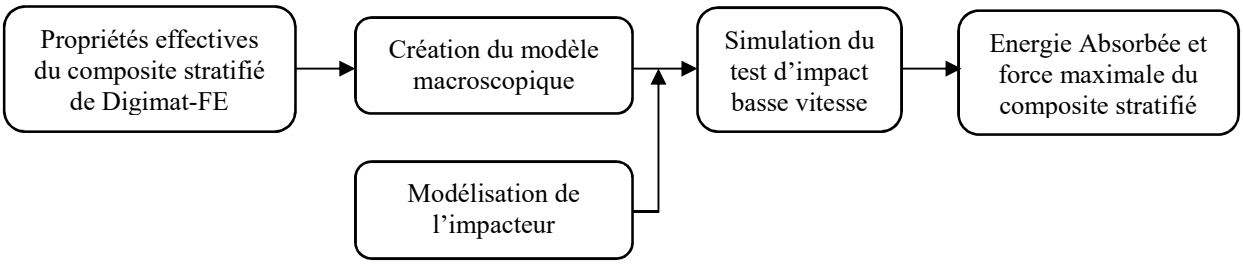


Figure 4-9: Plan de la simulation de l'impact basse vitesse des composites stratifiés.

Abaqus est un progiciel qui fait partie des produits de simulation dénommés SIMULIA du groupe Dassault Systèmes [303]. Abaqus est donc une plateforme de simulations multidisciplinaires qui permet aux utilisateurs de collaborer aisément sur différents axes d'étude, tels que l'analyse structurelle, la conception et l'amélioration des performances de structures. Abaqus/CAE est une des solutions complètes de Abaqus qui est utilisée pour la modélisation par éléments finis de structures complexes et qui est bien connu du domaine scientifique [304]. Abaqus/CAE est utilisé par les ingénieurs CAE et par des scientifiques pour des analyses structurelles de pointe telles que reportées dans la littérature [209, 296, 305, 306]. Pour la simulation de l'impact basse vitesse, des exemples concernant les composites fibres de verre/Elium acrylique [207, 210] ont été traités au moyen de Abaqus/CAE explicit et l'analyse des résultats de cette étude a montré une bonne corrélation avec les données expérimentales. C'est d'ailleurs le cas de nombreuses études de la littérature [207, 208, 217], ce qui fait de Abaqus/CAE explicit un des logiciels de simulation les plus utilisés et plébiscités.

L'utilisation de ce logiciel requiert tout de même une connaissance de base de modélisation sur les logiciels tels que CATIA V5 et SolidWorks qui eux-mêmes sont des produits de Dassault Systèmes. A l'instar de ce préalable et sur la base son efficacité en la matière, le logiciel Abaqus/CAE 6.14-5 explicit a été utilisé pour la simulation de l'impact basse vitesse des composites stratifiés. La simulation de l'impact basse vitesse est basée sur la mécanique de l'endommagement et s'appuie sur des modèles macroscopiques. Ces derniers qui intègrent les critères et les paramètres d'endommagement sont implémentés dans des programmes utilisateurs appelés VUMAT [208, 209].

2.2 Modèles macroscopiques et endommagement des plis

Les modèles macroscopiques ont été créés conformément au modèle des composites stratifiés implémentés via une routine VUMAT qui est intégrée dans Abaqus/CAE. Ce modèle qui intègre à la fois l'endommagement de la matrice et des fibres du composite stratifié provient des travaux de Johnson [307]. Ce modèle s'appuie sur certaines hypothèses qui sont bien détaillées dans le document utilisateur de Dassault Systèmes [31] et par Kinvi-Dossou [20]. Les plis du composite stratifié sont considérés comme homogènes avec des fibres unidirectionnelles dans les deux sens chaîne et trame. Ainsi, l'entrecroisement des fibres est négligé et elles forment donc un plan orthogonal. L'endommagement du composite stratifié s'effectue en traction/compression pour les fibres et en cisaillement plan pour la matrice.

Si on considère le plan orthogonal de normales 1 et 2 associées respectivement aux sens chaîne et trame, le comportement élastique (déformation-contrainte) [31] d'un pli du composite peut se définir par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{12}^{e} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-d_1)E_1} & \frac{-\nu_{12}}{E_1} & 0 \\ \frac{-\nu_{21}}{E_2} & \frac{1}{(1-d_2)E_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-d_{12})2G_{12}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \tag{4-5}$$

où les variables d_1 et d_2 sont associées à l'endommagement des fibres dans les directions 1 et 2 tandis que d_{12} correspond à l'endommagement de la matrice dû au cisaillement dans le plan (1,2). Les modes de rupture des fibres qui s'opèrent en traction/compression sont différenciés par l'activation de la variable d'endommagement correspondante en fonction de l'état des contraintes dans les directions 1 et 2. Les variables d_1 et d_2 sont alors déterminées par les expressions ci-dessous :

$$d_1 = d_{1+}\frac{\langle\sigma_{11}\rangle}{|\sigma_{11}|} + d_{1-}\frac{\langle-\sigma_{11}\rangle}{|\sigma_{11}|} \tag{4-6a}$$

$$d_2 = d_{2+}\frac{\langle\sigma_{22}\rangle}{|\sigma_{22}|} + d_{2-}\frac{\langle-\sigma_{22}\rangle}{|\sigma_{22}|} \tag{4-6b}$$

les signes (+) et (-) étant respectivement attribués à la traction et la compression des fibres.
Dans la direction des fibres, la déformation des plis est caractérisée par un endommagement élastique dont les variables d'endommagement d_i sont supposées être une fonction de la contrainte effective $\tilde{\sigma}_i$ correspondante. La contrainte effective est comprise entre les résistances ultimes respectives X_{i+} en traction et X_{i-} en compression, telle que $X_{i-} < \tilde{\sigma}_i < X_{i+}$. La fonction régissant l'endommagement élastique est définie comme suit :

$$F_i = \phi_i - r_i \leq 0 \tag{4-7}$$

où $\phi_i = \left|\frac{\tilde{\sigma}_i}{X_i}\right|$ détermine le critère de rupture. r_i désigne le seuil d'initiation de l'endommagement qui évolue selon certaines conditions [31] à savoir la condition de consistance ($\dot{r}_i\dot{F}_i = 0$) et celles de Kuhn-Tucker ($\dot{r}_i \geq 0$ et $\dot{r}_i F_i = 0$). La variable d'endommagement d_i et les énergies de rupture critique G^{1+}en traction, G^{1-}en compression sont dépendantes et ces dernières peuvent être déterminées à partir des données expérimentales [308].

Pour le cas du cisaillement plan, la réponse du composite traduit un comportement non linéaire de la matrice, qui comprend à la fois la plasticité et la dégradation de la rigidité due à la fissuration matricielle. Dans le domaine des contraintes, la fonction de plasticité est définie par :

$$F = |\tilde{\sigma}_{12}| - \tilde{\sigma}_0(\varepsilon^{-pl}) \leq 0 \tag{4-8}$$

avec

$$\tilde{\sigma}_0(\varepsilon^{-pl}) = \tilde{\sigma}_{y0} + C(\varepsilon^{-pl})^p \tag{4-9}$$

où $\tilde{\sigma}_{y0}$ désigne la contrainte d'écoulement effective à l'initiation de l'endommagement. Quant aux paramètres *C* et p, ils font référence à la loi d'écrouissage [20].

Les propriétés homogénéisées des composites stratifiés ont été considérés comme les propriétés élastiques du modèle initial non endommagé. Les autres paramètres d'endommagement reportés dans le Tableau 4-4 sont ceux utilisés par Kinvi-Dossou et al. [210] qui ont également simulé l'impact sur des stratifiés fibres de verre/Elium acrylique comportant quatre plis.

Tableau 4-4: Paramètres d'endommagement inter-laminaire [210]

Paramètres	X_{i+} (MPa)	X_{i-} (MPa)	S (MPa)	G^{1+} (N/mm)	G^{1-} (N/mm)	α_{12}	d_{12}^{max}	$\tilde{\sigma}_{y0}$ (MPa)	C (MPa)	p
	441	441	40	44.9	39.15	0.145	0.61	68	1650	0.5

2.3 Géométrie du modèle ply-fabric et conditions aux limites

2.3.1 Géométrie du modèle ply-fabric

Le modèle géométrique macroscopique est constitué de quatre plaques homogènes de mêmes dimensions que celles utilisées dans le protocole expérimental (section 1.2). Les dimensions géométriques utilisées sont respectivement de 75×50×0,5 mm^3 et de 50×50 ×0,75 mm^3 pour les composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53 et les MWCNTs. Ces dimensions représentent les quarts des dimensions des éprouvettes et ce choix a été fait pour alléger les calculs. A titre d'exemple, la Figure 4-10 montre le modèle numérique des composites contenant les Nanostrength® M53 qui comporte effectivement quatre plaques.

Les plaques consécutives sont liées entre elles par une zone cohésive d'épaisseur fine d'environ 0,001 mm et de mêmes dimensions latérales que celles des plaques. Une partition de rayon (25 mm) a été créée autour du point d'impact sur le modèle pour un raffinement du maillage dans cette zone qui présente plus d'endommagement (Figure 4-8). Le quart de l'impacteur a été modélisé avec un bout hémisphérique de diamètre 16 mm et une hauteur de 20 mm et l'ensemble des plis et l'impacteur ont été soumis par la suite aux conditions aux limites.

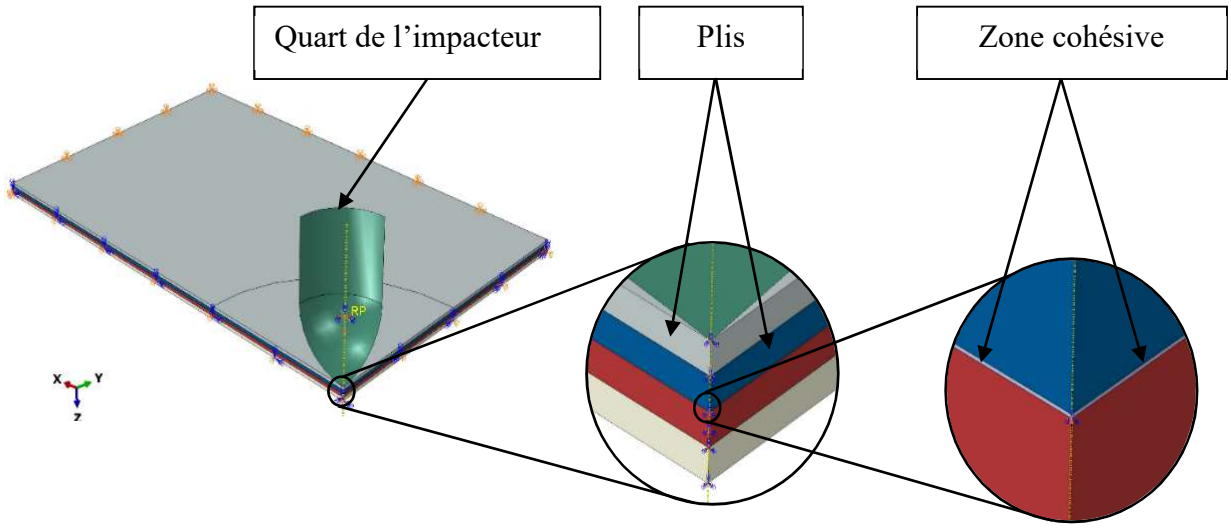


Figure 4-10: Modèle numérique de l'impact avec les conditions aux limites

2.3.2 Conditions aux limites et maillage des modèles macroscopiques

Les couches et les zones cohésives sont orientées à 0° et positionnées entre elles par un contact de type surface-surface. Une contrainte de type « Tie » est introduite entre la zone cohésive et chaque surface de couche adjacente de sorte à maintenir le modèle global (couches et zones cohésives) dans leur position finale au début du test. Par l'utilisation des contraintes de type « Tie », l'endommagement du modèle se caractérisera uniquement par l'endommagement des couches [210]. Tous les degrés de liberté des facettes de bords latérales ont été supprimés de sorte à contraindre le modèle numérique à se déplacer uniquement dans la direction z. Un comportement tangentiel sans frottement a été affecté aux propriétés globales du modèle numérique pour éviter l'interpénétration des éléments après le délaminage.

Les couches et les zones cohésives ont été respectivement assignées à des matériaux coques continus et à des matériaux coques cohésifs. Quant à l'impacteur, il a été assigné à un matériau coque rigide qui ne se déplace qu'en translation dans la direction z. Avant le test d'impact, l'impacteur a été placé à environ 0,01 mm au-dessus de la couche supérieure du modèle numérique

(Figure 4-10). Le quart de la masse de impacteur du protocole expérimental a été considéré pour la simulation. Il en découle alors des masses respectives de 1408 kg et 2,525 kg pour les composites renforcés de Nanostrength® M53 et de MWCNTs. En fonction de chaque énergie d'impact, la vitesse de l'impacteur est déduite au travers de l'expression (4-1) de l'énergie cinétique.

Le maillage a été réalisé avec des éléments coques linéaires de types SC6R et COH3D6 respectivement pour les plaques et les zones cohésives. La taille globale des éléments du maillage est de 3 mm et la zone de raffinement comporte des éléments de taille d'environ 0,5 mm. Deux éléments ont été considérés dans l'épaisseur des couches, ce qui a permis d'avoir environ 72 506 éléments et 61229 nœuds. Les essais d'impact ont été réalisés avec un équipement de calcul référencée Intel (R) Xeon (R) CPU E5 2640 v4 qui dispose de deux processeurs (2 × 2,40 GHz) et une mémoire installée (RAM) de 64 Go. Les simulations se sont déroulées avec 16 cœurs en parallèles et la moyenne de temps de convergence des résultats était autour de 10 h 36 min.

2.4 Résultats de la simulation d'impact et comparaisons aux données expérimentales

2.4.1 Comparaison des prédictions numériques aux données expérimentales des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53 soumis à l'impact basse vitesse

Les données de la simulation numériques qui concernent les composites E150T1/GF et celles obtenues lors des essais expérimentaux (Figure 4-4) sont comparées entre-elles sur les Figure 4-11 et Figure 4-12. Les courbes numériques concordent globalement avec les données expérimentales, mais quelques remarques peuvent être tout de même faites. A 30 J (Figure 4-11a, b), on observe des oscillations sur les courbes numériques qui admettent des forces maximales légèrement en-dessous de celles de l'expérimentale. La différence de forces a été respectivement de 775,64 N et 397,11 N pour les composites E150/GF et E150NS10/GF. A 40 J (Figure 4-11c, d), les oscillations sont plus marquées au niveau des courbes numériques, mais les forces maximales sont quasiment les mèmes. A 50 J, les courbes numériques sont également marquées d'oscillations, mais elles détiennent des forces maximales plus élevées et de faibles déplacements résiduels. Ces observations reflètent les tendances observées sur les courbes énergie-temps (Figure 4-12) où les courbes coïncident jusqu'à l'énergie d'impact, mais au-delà, un écart grandissant est constaté au niveau des énergies absorbées lorsque l'énergie d'impact augmente.

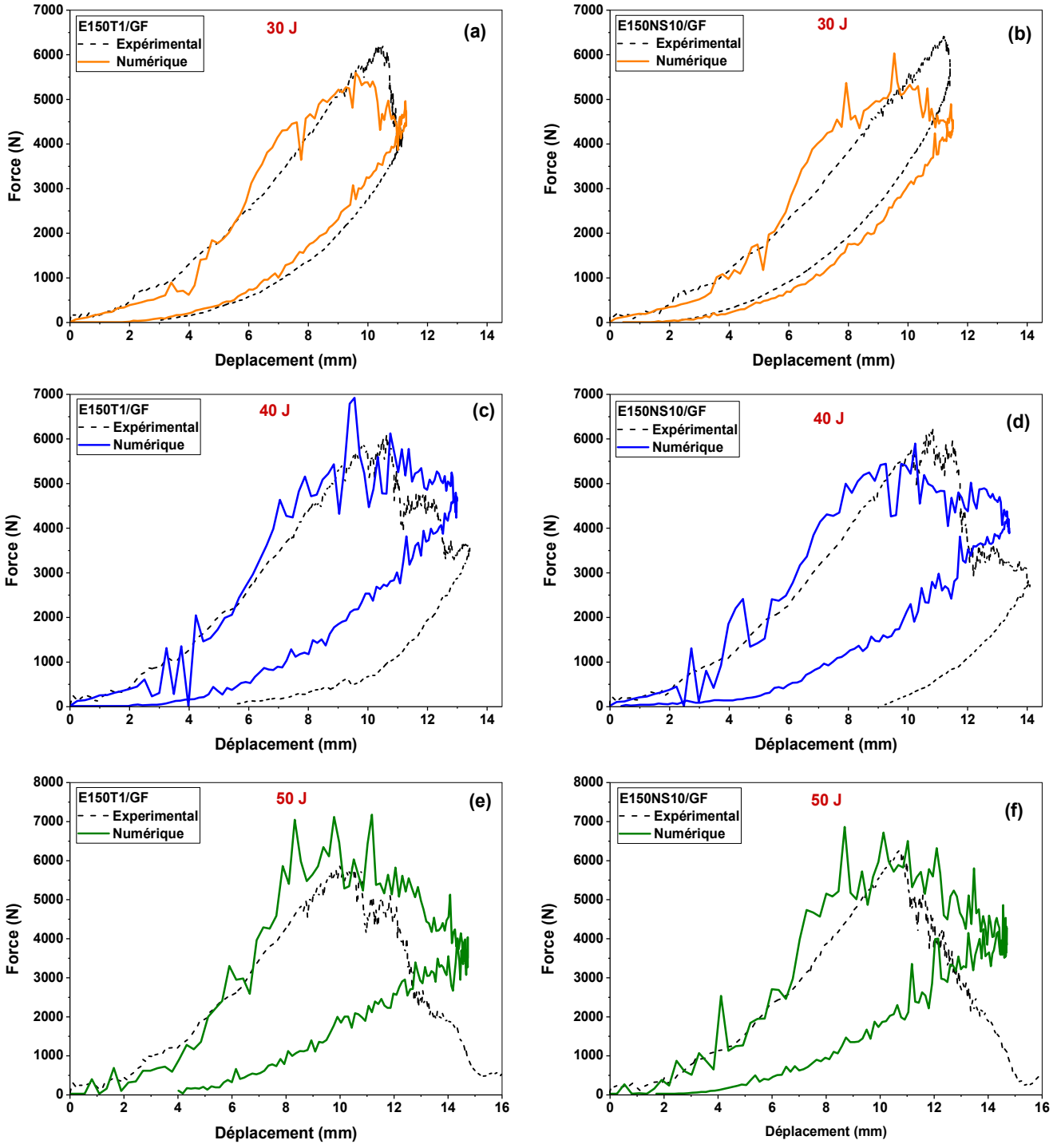


Figure 4-11: Comparaison des prédictions numériques avec les données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 30, 40 et 50 J, au moyen des courbes forces-déplacement, (a, c, e) pour le composite E150T1/GF et (b, d, e) pour le composite E150NS10/GF

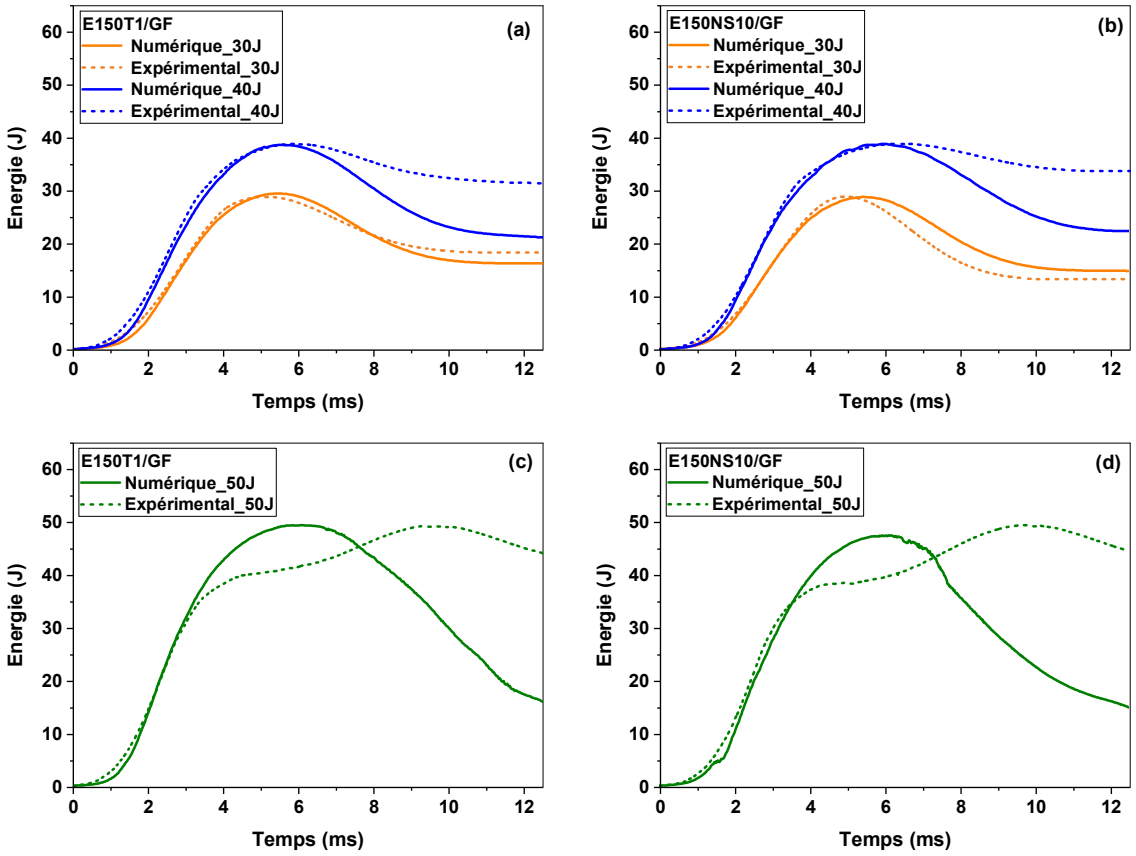


Figure 4-12: Comparaison des prédictions numériques avec les données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 30, 40 et 50 J, au moyen des courbes énergie-temps, (a, c) pour le composite E150T1/GF et (b, d) pour le composite E150NS10/GF

La concordance des courbes numériques avec les courbes expérimentales traduit la consistance du modèle numérique qui prend en compte l'endommagement dynamique des matériaux [208]. Ce sont l'initiation et l'endommagement dynamique qui occasionneraient les oscillations. Au niveau numérique, le composite E150NS10/GF détient la meilleure performance qui est visible en termes d'énergie absorbée et de déplacement résiduel respectivement à 30 J et 40 J. On observe également à 50 J (Figure 4-13) que le composite E150T1/GF affiche la rupture de fibres en plus du délaminage des plis, contrairement au composite E150NS10/GF. Cela montre une fois de plus que les propriétés homogénéisées des composites stratifiés découlant de la méthode de calculs par éléments finis, au moyen de Digimat-FE, peuvent réellement prédire leur comportement à l'impact basse vitesse. Les résultats obtenus pour ces énergies d'impact sont proches de celles obtenues dans le cas du calcul de propriétés effectifs par la MSG, tel que reporté dans les travaux de Kinvi-Dossou [20].

Les écarts observés à partir de 40 J (Figure 4-12) viendrait de la non prise en compte de l'effet de la vitesse au niveau des paramètres du modèle numérique. En effet, les simulations ont été réalisées sur la même géométrie et avec les mêmes paramètres considérés qui semblent être obtenus pour des vitesses proches de l'énergie d'impact de 30 J [210]. De plus, les frottements sont négligés au niveau du contact impacteur-plaque donc il n'y aurait pas de dissipation d'énergie dans la simulation, ce qui est loin de la réalité. Une bonne corrélation est visible à 30 J, mais une amélioration de la simulation s'avère donc nécessaire par la considération de l'effet de la vitesse et du frottement entre l'impacteur et la plaque.

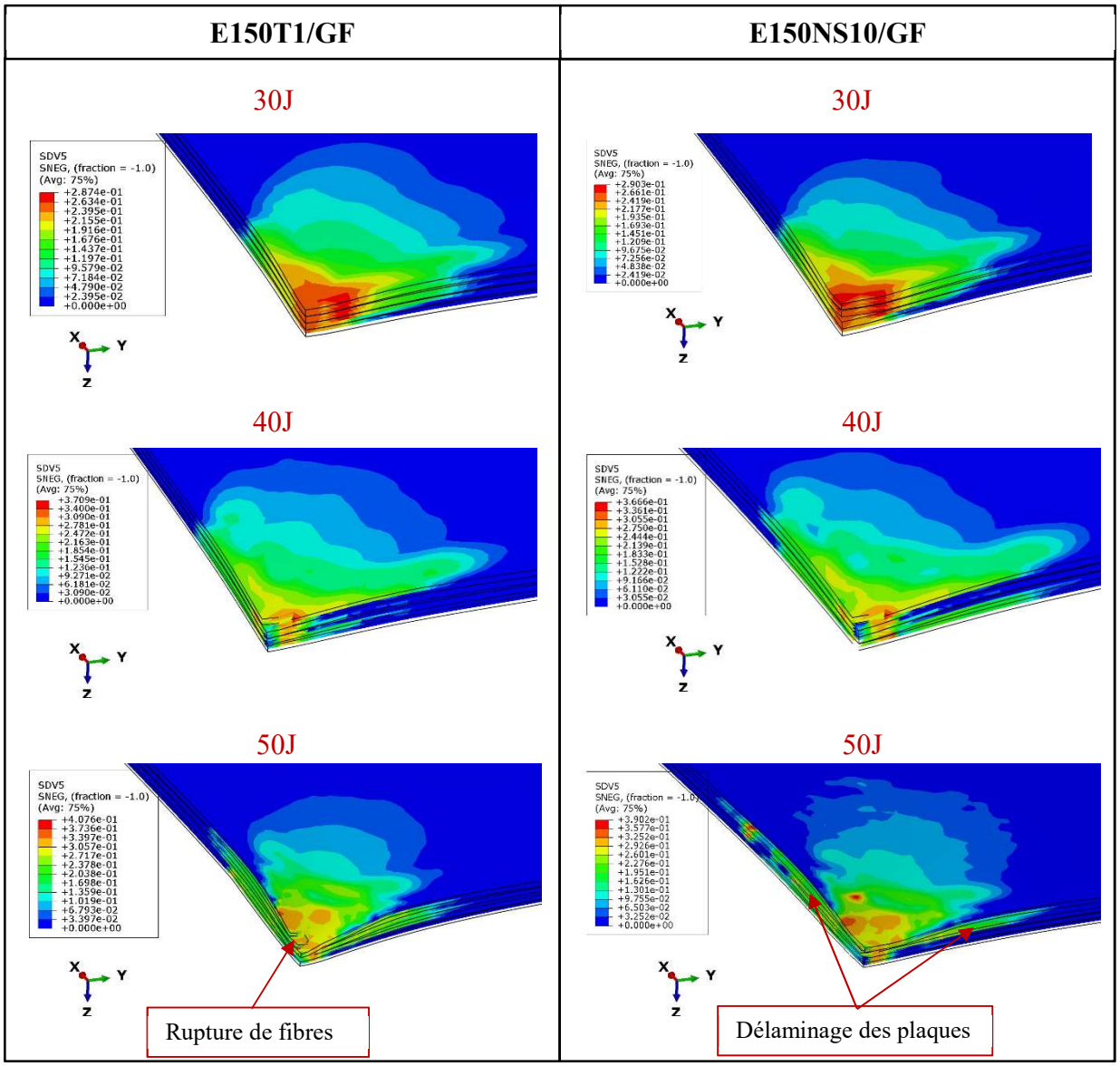


Figure 4-13: Zones de dommages en cisaillement des composites stratifiés E150T1/GF et E150NS10/GF pour des énergies d'impact de 30, 40 et 50 J

2.4.2 Comparaison des prédictions numériques aux données expérimentales des composites stratifiés contenant les MWCNTs soumis à l'impact basse vitesse

La comparaison des prédictions numériques aux données expérimentales est faite entre le composite sans nanotubes de carbone (E151T2/GF) et celui contenant 1 % en nanotubes de carbone (E151MWCNT1/GF) qui détient la meilleure performance à l'expérimentale. Cette comparaison est faite aux moyens des courbes forces-déplacement (Figure 4-14 et Figure 4-15), des courbes énergie-temps (Figure 4-16) et des zones de dommage en cisaillement (Figure 4-17). Les courbes numériques sont marquées par des oscillations, telles qu'observées pour les composites contenant les Nanostrength® M53. A 10 J (Figure 4-14a, b), les courbes numériques présentent les forces maximales les plus élevées avec une différence de plus de 1500 N. Pour l'énergie d'impact de 20 J (Figure 4-14c, d), les courbes numériques et expérimentales semblent être en phase et les forces maximales sont approximativement les mêmes.

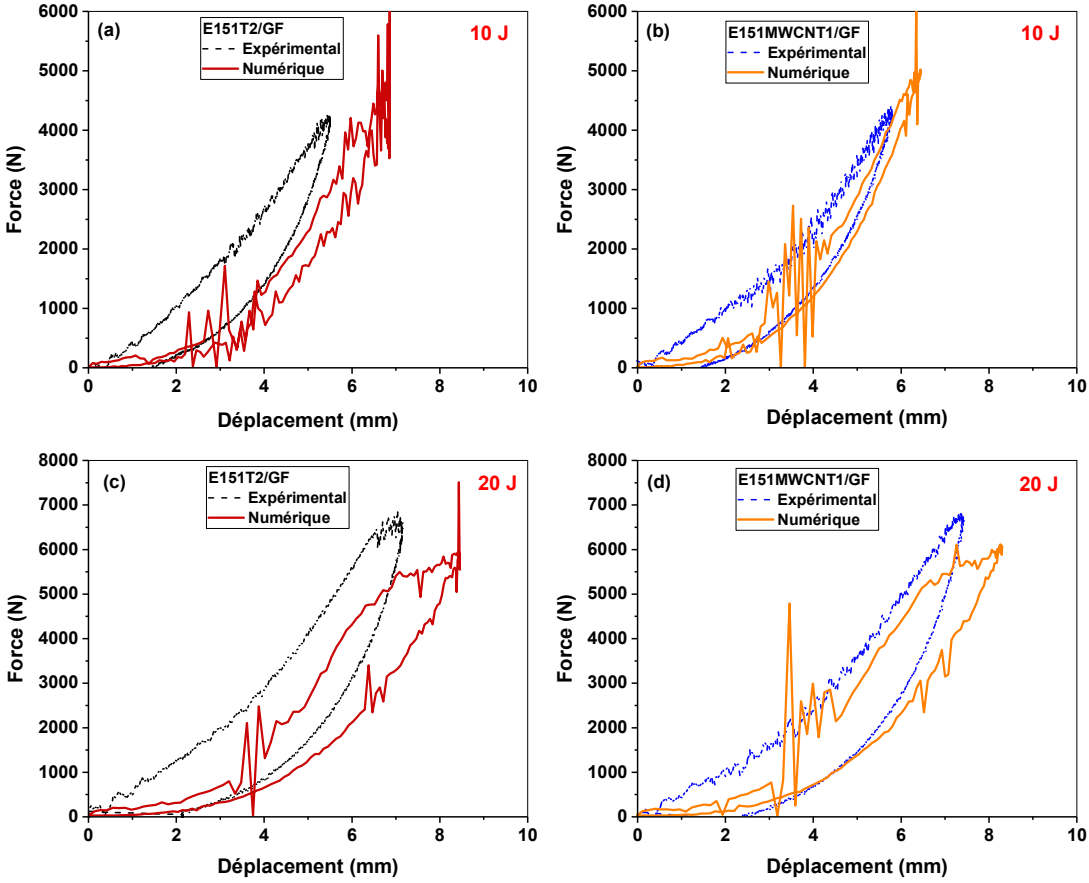


Figure 4-14: Comparaison des prédictions numériques avec les données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 10 et 20 J, au moyen des courbes forces-déplacement, (a, c) pour le composite E151T2/GF et (b, d) pour le composite E151MWCNT1/GF

A une énergie de 40 J (Figure 4-15a, b), on voit une grande différence de près de 1500 N entre les pics des forces maximales dont l'avantage est attribué aux données expérimentales. Les forces maximales sont sensiblement les mêmes pour l'énergie de 60 J (Figure 4-15b, d), mais on constate cependant un faible déplacement résiduel au niveau des courbes numériques. Les tendances observées sur les courbes forces-déplacement sont également visibles sur les courbes énergie-temps (Figure 4-16). Ces dernières présentent des évolutions approximativement similaires jusqu'à l'énergie d'impact mais au-delà, des écarts sont observés.

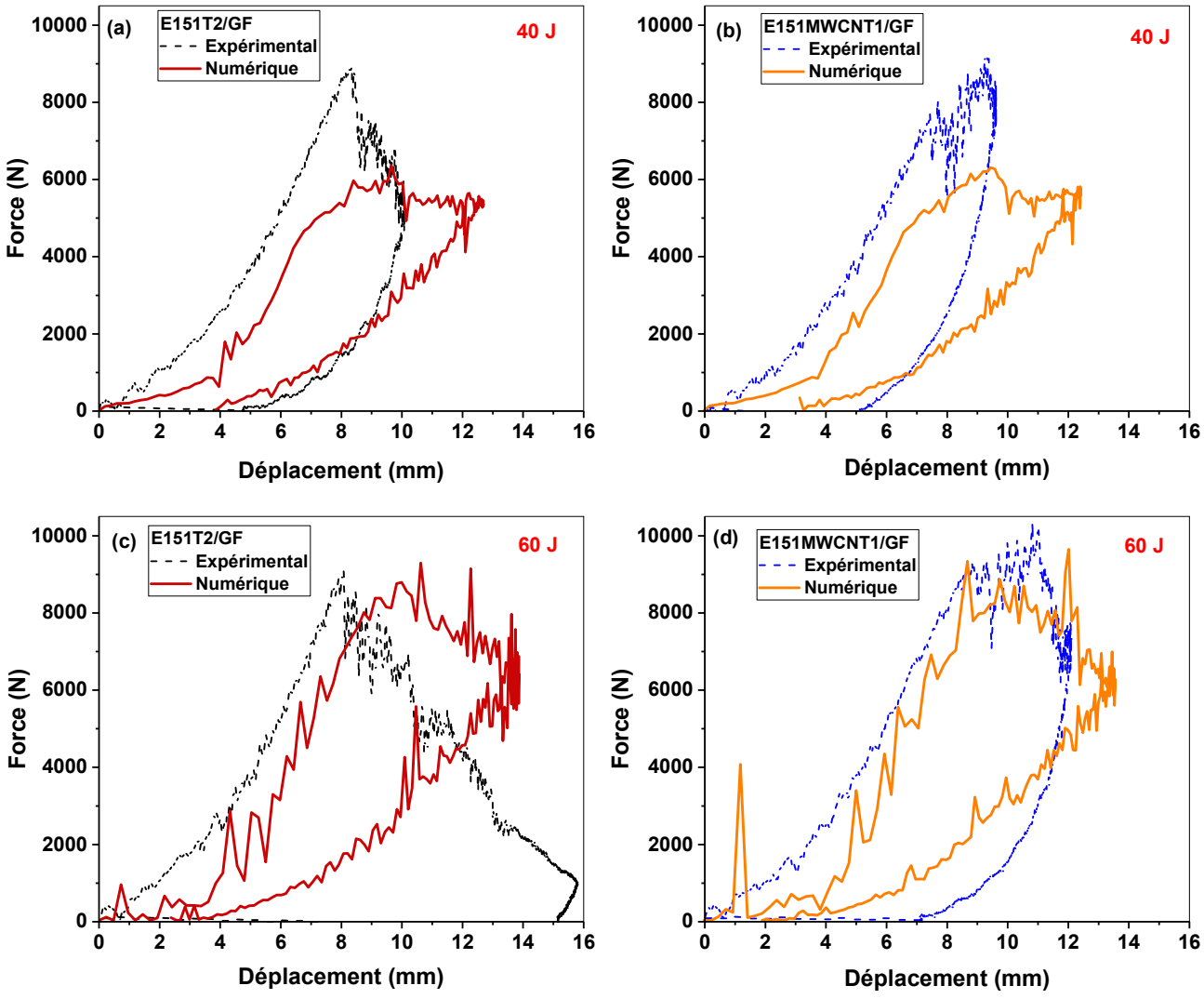


Figure 4-15: Comparaison des prédictions numériques avec les données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 40 et 60 J, au moyen des courbes forces-déplacement, (a, c, e) pour le composite E151T2/GF et (b, d, e) pour le composite E151MWCNT1/GF

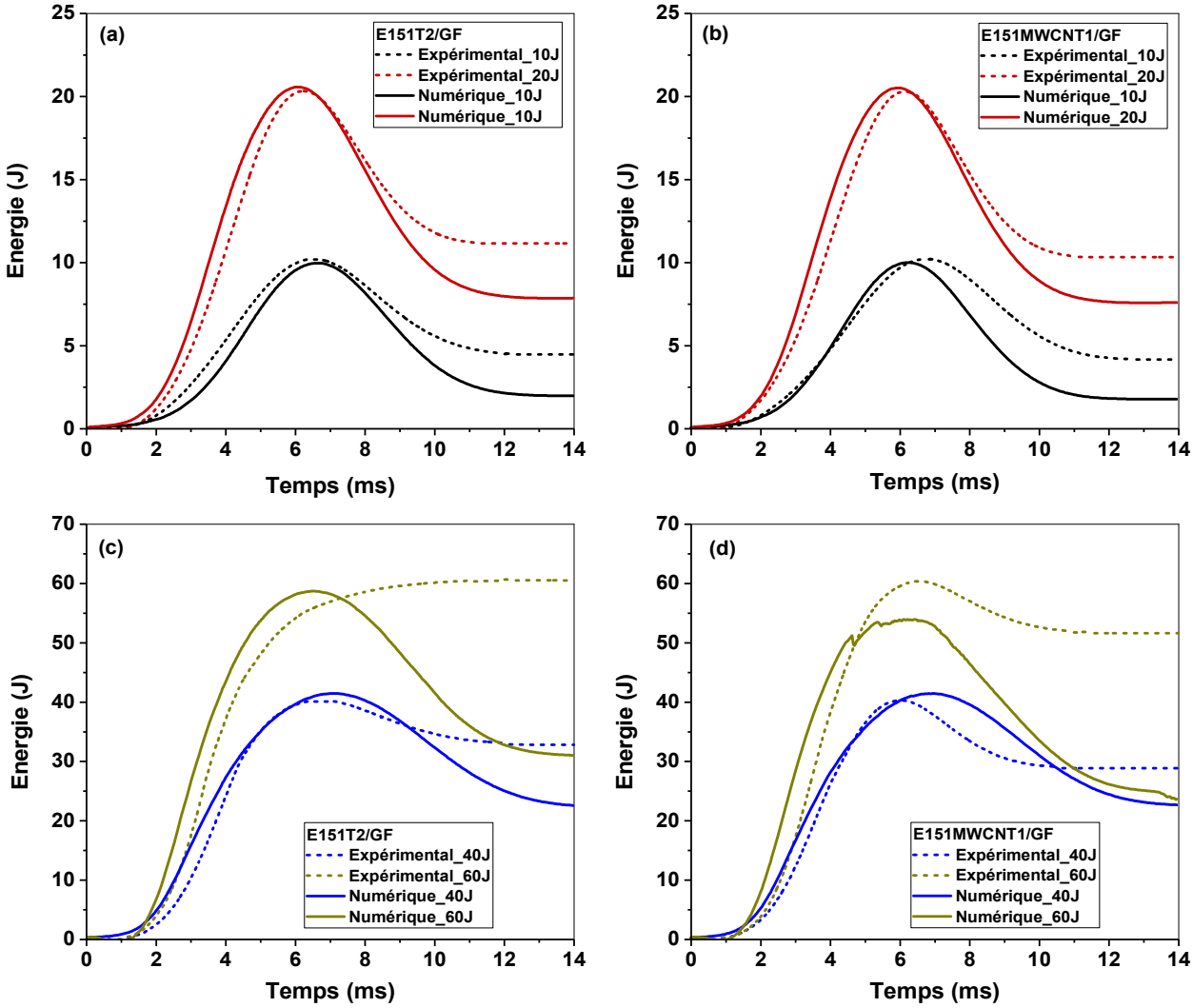


Figure 4-16: Comparaison des prédictions numériques aux données expérimentales des composites stratifiés contenant les nanostrength® M53 soumis à l'impact à 10, 20, 40 et 60 J, au moyen des courbes Energie-temps, (a, c, e) pour le composite E151T2/GF et (b, d, e) pour le composite E151MWCNT1/GF

L'analyse des différentes courbes montrent globalement une bonne concordance des résultats numériques et expérimentales. On observe même sur les zones de dommages en cisaillement (Figure 4-17) que les composites contenant 1 % en nanotubes de carbone détiennent une résistance au cisaillement plus élevée en comparaison au composite sans nanotubes de carbone. Le modèle ply-fabric peut effectivement servir à la prédiction des propriétés mécaniques à l'impact basse vitesse. En référence au résultats obtenus pour les composites contenant les Nanostrength® M53, le modèle utilisé nécessiterait une amélioration quant à la prise en compte de l'effet de la vitesse et des forces de frottement.

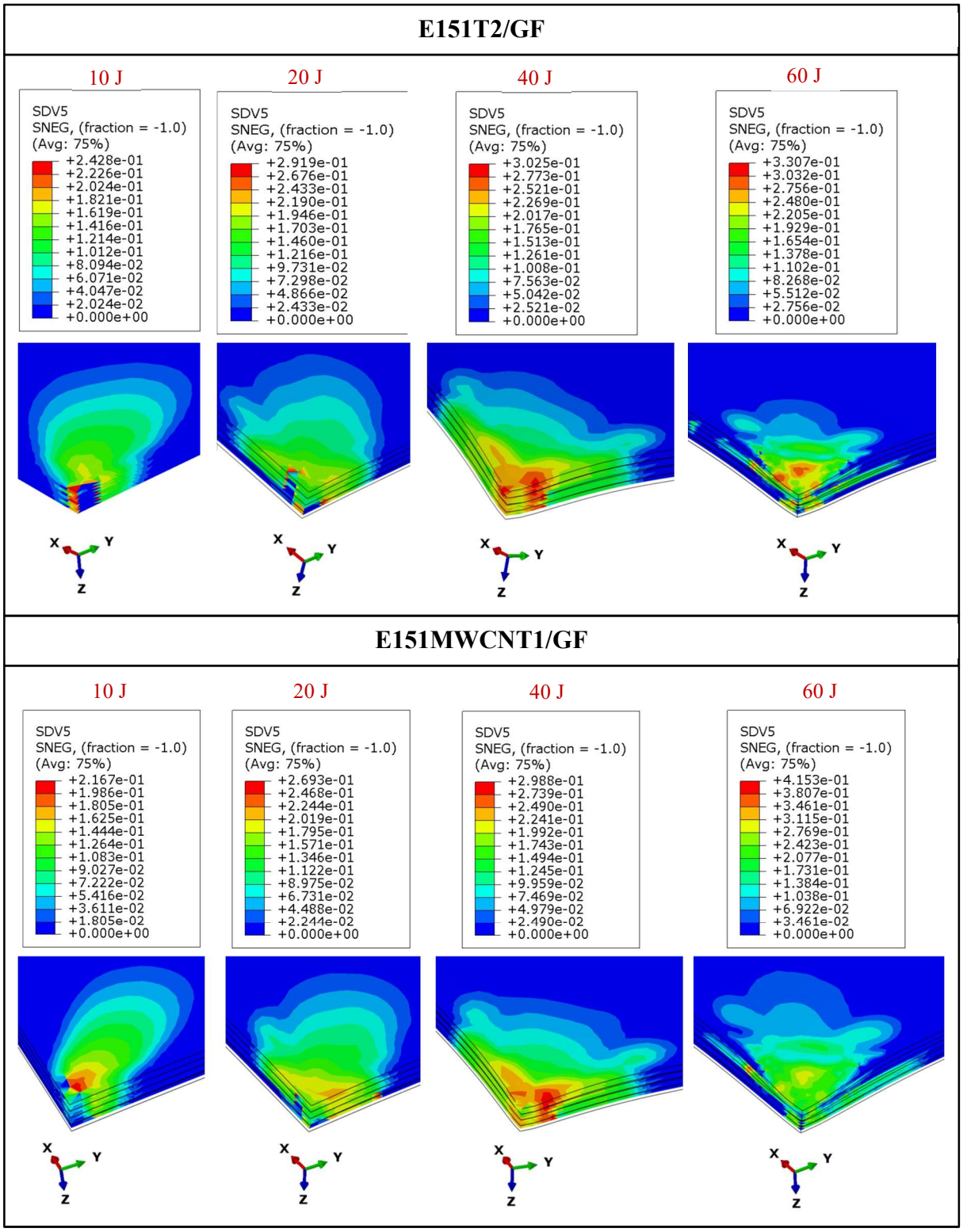


Figure 4-17: Zones de dommages en cisaillement des composites stratifiés E151T2/GF et E151MWCNT1/GF pour des énergies d'impact de 10, 20, 40 et 60 J

Conclusion partielle

Ce chapitre a porté essentiellement sur l'étude de la résistance à l'impact des composites stratifiés contenant les copolymères à blocs (les Nanostrength® M53) et les nanotubes de carbone (MWCNTs). D'une part, l'évaluation de la résistance à l'impact a été faite par voie expérimentale au moyen de tours de chute sur des éprouvettes de différentes concentrations en nanoparticules et pour différentes énergies d'impact. D'autres part, une simulation numérique a été réalisée pour la prédiction des propriétés à l'impact via une VUMAT intégrée au logiciel Abaqus. A cet effet, les propriétés mécaniques effectives des composites stratifiés ont été utilisées pour alimenter le modèle macroscopique et la simulation numérique s'est déroulée sur la base des énergies d'impact de l'expérimentale.

D'après les résultats expérimentaux, les composites stratifiés renforcés de copolymères à blocs (Nanostrength® M53) ont montré une bonne résistance à l'impact qui s'est traduite par l'augmentation de la force maximale et la diminution de l'énergie absorbée. La force maximale la plus élevée de 6 427,61 N et la faible énergie absorbée de 14,04 J ont été obtenues à une fraction massique de 10 % en Nanostrength pour une énergie de 30 J. Cette énergie absorbée par le composite représente environ 25,4 % de moins que celle absorbée par le composite sans nanocharge. Cette amélioration de la résistance à l'impact qui s'est étendue aux énergies d'impact de 40 et 50 J provient de la rigidité accrue de la matrice découlant de la solubilité des copolymères dans la résine Elium acrylique. Cette solubilité a permis une nano-structuration capable de lutter contre la fissuration matricielle par la cavitation des micelles. Les composites contenant 5 % et 15 % en Nanostrength ont présenté une résistance moins bonne à l'impact due probablement à la présence d'agrégats dans la microstructure qui a occasionné une faible adhésion interfaciale fibre-matrice. L'amélioration de la résistance à l'impact a été également observée en présence des nanotubes de carbone (MWCNTs) pour toutes les énergies d'impact. A 10 et 20 J, les forces maximales les plus élevées ont été respectivement observées pour les composites contenant 1,5 et 0,5 % en MWCNTs, les plus faibles énergies absorbées étant obtenues pour le composite renforcé de 2 % en MWCNTs. La tenue à l'impact a été encore plus visible à partir de 40 J avec une augmentation significative de la force maximale dont le pic de 9806,17 N a été obtenu pour le composite renforcé de 2,5 % en MWCNTs. Quant au composite contenant 1,5 % en MWCNTs, il a absorbé la plus faible énergie de 27,43 J qui représente près de 16,40 % de moins que le composite sans MWCNTs. Pour l'énergie de 60 J, c'est plutôt le composite contenant 1 % en MWCNTs qui a absorbé moins d'énergie. Ce dernier détient le seuil de pénétration le plus élevé de 76,65 J qui est situé à près de 17 J de plus que celui du composite sans nanotubes de carbone.

Cette amélioration a été attribuée à la bonne adhésion interfaciale fibres-matrice découlant de l'imprégnation des tissus de verre par le Graphistrength® CW2-LA1(MWCNTs). De plus, la tortuosité des nanotubes de carbone et leur grande ténacité constituent une sorte de chicanes dans la microstructure et ont empêché la propagation des fissures matricielles tout en absorbant l'énergie de déformation du composite. Ces observations ont été attestées par les clichés des zones d'endommagement.

La comparaison des résultats numériques à ceux expérimentaux a donné globalement satisfaction pour les deux types de composite hybride et pour les énergies d'impact allant de 10 à 40 J. Ce qui permet non seulement de valider les propriétés effectives des composites stratifiés mais d'attester aussi l'efficacité du modèle ply-fabric dans la simulation de l'endommagement des composites stratifiés. Cependant, un écart grandissant a été observé au-delà de 40 J pour les courbes énergie-temps et cela se reflète également sur les courbes forces-déplacement en termes de pic de force et déplacement résiduel. A l'analyse, cet écart proviendrait du fait que le modèle ply-fabric utilisé ne prendrait pas en compte les forces de frottement et l'effet de la vitesse. Ainsi, une amélioration du modèle s'avère indispensable pour permettre une bonne prédiction des propriétés à l'impact basse vitesse des composites stratifiés.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les matériaux composites stratifiés à matrice polymère détiennent des performances mécaniques remarquables et un gain en masse. Tenant compte du caractère fragile de la matrice polymère et selon le type d'application visé, des nanoparticules (nanocharges) sont incorporées au composite stratifié pour lui conférer des propriétés multifonctionnelles. La résine thermoplastique Elium acrylique E150, développée par ARKEMA, offre une bonne adhésion à la fibre de verre et le composite stratifié qui en découle détient de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, l'amélioration des propriétés multifonctionnelles des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique E150 demeure peu explorée. C'est dans cette optique que s'est inscrit notre travail de thèse qui porte sur l'étude du comportement mécanique des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique E150 modifiés de trois types de nanoparticules, notamment les copolymères à blocs (les Nanostrengths® M53), les nano-feuillets d'argile (la montmorillonite (MMT)) et les nanotubes de carbone multi-parois utilisés dans un mélange-maître (Graphistrength® CW2-LA1 (MWCNTs)). Il s'est donc agi de comprendre l'effet de la microstructure (comportant les nanoparticules) sur le comportement mécanique des composites stratifiés, par l'utilisation de procédures expérimentales et aux moyens de modélisations et simulations numériques.

La coulée de résine a été utilisée pour la mise en œuvre des nanocomposites et le procédé d'infusion de résine sous vide a été utilisé pour l'élaboration des matériaux composites stratifiés. Ces derniers ont été obtenus par le mélange des copolymères à blocs (Nanostrengths® M53) à la résine Elium acrylique et par l'imprégnation des tissus de fibres de verre dans le cas de l'ajout des nano-feuillets d'argile (la montmorillonite (MMT)) et d'un mélange-maître de nanotubes de carbone multi-parois (Graphistrength® CW2 LA1 (MWCNTs)). Les matériaux composites ont été caractérisés à l'expérimental par des analyses microstructurales au moyen des techniques de microscopie, telles que le MEB, le MET et l'AFM. Les composites ont été également caractérisés par des essais mécaniques, notamment la traction et l'impact basse vitesse, et par la spectroscopie diélectrique.

D'après les résultats expérimentaux, les propriétés des composites stratifiés baissent en présence des Nanostrength® 53. Pour une fraction massique de 10 % en Nanostrength, la contrainte moyenne à la rupture et le module d'Young étaient respectivement de 455, 73 MPa et 21,36 GPa. Ces valeurs représentent dans l'ordre respectif une baisse de 9,18 % de la contrainte à la rupture et 9,5 % du module d'Young, en comparaison au composite sans Nanostrength.

Pour cette même fraction massique, une bonne résistance à l'impact basse vitesse a été observée pour toutes les Energie d'impact. Cette amélioration de la résistance à l'impact s'est caractérisée par une augmentation de la force maximale et une diminution de l'énergie absorbée de 25,4 % de moins que le composite sans Nanostrength. La bonne tenue à l'impact a été attribuée à une rigidité plus élevée de la matrice qui proviendrait de la bonne solubilité des copolymères dans la résine Elium acrylique dont en ont témoigné les images AFM. En effet, La nano-structuration obtenue a permis de limiter la fissuration matricielle par la cavitation des micelles. Quant à la baisse des propriétés à la traction et la faible résistance à l'impact des composites contenant 5 % et 15 % en Nanostrength, elles seraient dues probablement à la présence d'agrégats dans la microstructure qui a occasionné une faible adhésion interfaciale fibre-matrice.

La rigidité des composites augmente globalement dans le cas de l'ajout de la montmorillonite (MMT). Pour les nanocomposites, une augmentation de la contrainte à la rupture à hauteur de 62,31 % a été obtenue pour une fraction massique de 1 % en MMT, en comparaison au composite sans MMT. Au-delà de 1 % en MMT, la contrainte baisse mais elle reste cependant plus élevée que celle du composite sans nanocharge. Le module d'Young augmente avec la fraction massique de MMT et cette augmentation a été de 11,79 % pour 5 % en MMT. En référence aux images MET, l'amélioration de la contrainte viendrait de la bonne solubilité des nano-feuillets d'argiles modifiés avec de la silane qui a conduit à l'obtention d'une morphologie exfoliée. L'exfoliation des feuillets d'argile les a donc permis de disposer de grandes surfaces spécifiques, aboutissant ainsi à un meilleur transfert des charges, de la matrice Elium vers les nanoparticules d'argile qui détiennent un module d'Young élevé. De par la bonne adhésion interfaciale créée entre la matrice et les feuillets d'argile, il s'en est suivi alors une augmentation du module d'Young des nanocomposites. La baisse de la contrainte au-delà de 1 % en MMT proviendrait de l'état de dispersion agrégée des nano-feuillets d'argiles. Dans le cas des composites stratifiés, la contrainte moyenne à la rupture a baissé de 14,09 % pour les trois fractions massiques (1 %, 3 % et 5 %) en MMT, en comparaison au composite sans MMT. Toutefois, le module d'Young a augmenté à hauteur de 7 % pour une concentration de 5 % en MMT. Tout comme dans le cas des nanocomposites, la baisse de la contrainte serait due à la présence d'agrégats et l'augmentation du module d'Young proviendrait de l'adhésion des feuillets d'argile aux fibres de verre qui a permis un meilleur transfert des charges de la matrice chargée vers les fibres.

Les composites stratifiés renforcés de nanotubes de carbone ont présenté une bonne amélioration de toutes les propriétés évaluées. Pour une fraction massique de 2,5 % en MWCNTs et dans le sens trame des tissus, la contrainte à la rupture et le module d'Young ont respectivement

augmenté de 4, 57 % et 11,75 % , en comparaison avec le composite sans nanotubes de carbone. Dans le sens chaîne, le module d'Young a plutôt augmenté de 15,50 % pour 2 % en MWCNTs. Au-delà de 2 et 2,5 % en MWCNTs, les modules d'Young ont baissé y compris la contrainte à la rupture. L'amélioration de la résistance à l'impact en présence des nanotubes de carbone s'est caractérisée par une augmentation de la force maximale, une diminution de l'énergie absorbée et l'augmentation du seuil de pénétration. Cette amélioration globale de la résistance à l'impact a été clairement visible pour des énergies d'impact de 40 et 60 J. A 40 J, le composite contenant 1,5 % en MWCNTs a absorbé la plus faible énergie de 27,43 J représentant près de 16,40 % de moins que celle du composite sans MWCNTs. A 60 J, la plus faible énergie absorbée a été obtenue pour le composite renforcé de 1 % en MWCNTs. Ce dernier détient le seuil de pénétration le plus élevé de 76,65 J qui est situé à près de 17 J de plus que celui du composite sans nanotubes de carbone. Ces résultats ont corroboré avec l'analyse des clichées des zones d'endommagement. L'amélioration des propriétés mécaniques y compris la résistance à l'impact serait due à la bonne adhésion interfaciale fibres-matrice découlant de l'imprégnation des tissus de verre par le Graphistrength® CW2-LA1 (MWCNTs). De plus, la tortuosité des nanotubes de carbone et leur grande ténacité constituent une sorte de chicanes dans la microstructure. Ce sont donc ces chicanes qui ont empêché la propagation des fissures matricielles tout en absorbant l'énergie de déformation du composite sous chargement. Une exceptionnelle conductivité électrique de l'ordre de 680,07 % a été obtenue pour le composite stratifié contenant 3,5 % de MWCNTs, mettant ainsi en évidence la très grande capacité des nanotubes de carbone à rendre les matériaux composites conducteurs. La baisse des propriétés mécaniques proviendrait de la présence d'agrégats qui a probablement engendré des zones de concentration de contraintes dans le composite.

La caractérisation numérique a concerné en premier lieu, l'évaluation des propriétés effectives qui s'est basée sur des modèles d'homogénéisation multi-échelles par la méthode de calcul par éléments finis, au moyen du code commercial Digimat-FE. Dans le schéma d'homogénéisation multi-échelles adoptée, la matrice contenant les nanoparticules a été d'abord homogénéisée et les propriétés effectives obtenues ont été ensuite utilisées pour l'homogénéisation du composite stratifié. A cet effet, les microstructures (VERs) ont été reconstruites sur la base de la caractérisation microstructurale. Les conditions périodiques de bord (PBC) ont été appliquées aux modèles numériques obtenus et le calcul des propriétés effectives a été fait par le solveur Digimat en mode quasi-statique. En second lieu, les propriétés effectives des composites stratifiés ont servi à alimenter les modèles macroscopiques crées dans le logiciel Abaqus pour la simulation de l'impact basse vitesse. Ainsi, la résistance à l'impact des composites stratifiés a été simulée via

l'utilisation d'une VUMAT intégrée au logiciel Abaqus qui prend en compte les paramètres d'endommagement tels que les critères de Hashin et la loi de traction-séparation (loi B-K).

Pour les composites stratifiés contenant les Nanostrength®M53, les inclusions de types plaquette-disque, sphérique et sphéro-cylindrique ont été considérées sous différents facteurs de formes avec une dispersion aléatoire des nanoparticules. Les propriétés homogénéisées baissent en présence des Nanostrength® M53 du fait de leur faible module d'Young devant celui de la matrice Elium acrylique. Pour une faction massique de 10 % en Nanostrength, le module d'Young effectif des composites stratifiés a baissé de 9,82 % en comparaison au composite sans Nanostrength. La déformation (la tortuosité) des torons causerait une baisse encore plus sévère des propriétés effectives, due à la diminution de la fraction volumique de fibres dans le composite stratifié. Pour une tortuosité de 0,75 affectée aux plis et pour 10 % en Nanostrength, le module d'Young effectif a baissé d'environ 17,82 %. La comparaison des résultats numériques et expérimentaux a donc été satisfaisante pour ces conditions ci-dessus énumérées.

Dans le cas des composites contenant la montmorillonite (MMT), les formes plaquettaires ont été attribuées aux nanoparticules sous une dispersion aléatoire. Les propriétés homogénéisées des Nanocomposites Elium acrylique /MMT ont été en phase avec les données expérimentales pour un facteur de forme de 0,05 attribué aux nanopartuicules. Ces résultats ont montré que la MMT modifiée était moins bien dispersée dans la matrice Elium acrylique comparativement au cas de la dispersion des Cloisites 20A ou 30B dans la matrice PMMA. Pour ces derniers, la comparaison des résultats a plutôt été satisfaisante pour le facteur de forme de 0,02. Il a été également démontré que la forme des nanoparticules n'impactait pas les propriétés élastiques contrairement à l'augmentation de la fraction massique et du facteur de forme des nanoparticules. Le tissu de verre utilisé dans ce cas avait une densité plus élevée et donc moins flexible que celui utilisé pour les composites renforcés de Nanostrength® M53. Pour une tortuosité de 0,6 affectée aux plis; les modules d'Young effectifs des stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiée MMT ont été concordants aux données expérimentales. La baisse du module d'Young due à la tortuosité des torons a été estimée à 9,72 %. Les propriétés numériques à l'impact en termes de forces maximales et énergies absorbées ont globalement concordé aux données expérimentales mais avec des écarts de plus en plus grands pour des énergies d'impact élevées.

Pour les composites renforcés de Graphistrength (MWCNTs), les nanoparticules ont été représentées sous trois formes, une forme plaquettaire ovale et des formes tubulaires incurvées et droites. Les nanoparticules ont été orientées de manière aléatoire ou alignée.

Les propriétés homogénéisées de la matrice chargée augmentent avec la fraction des nanoparticules du fait du module d'Young très élevé des MWCNTs. Cette augmentation est plus élevée lorsque les nanoparticules sont de forme tubulaire. La même augmentation a été plus accrue pour des nanotubes orientés dans la direction de sollicitation. Les composites stratifiés ont été modélisés de manière similaire aux composites contenant les MMT. Les propriétés homogénéisées des stratifiés, découlant des nanotubes de carbone incurvés de tortuosité 2, ont été en phase avec les données expérimentales. Quant à la comparaison des propriétés d'impact, les observations ont été les mêmes que celles faites dans le cas des composites stratifiés contenant les Nanostrength® M53. Les propriétés électriques effectives n'ont pas été déterminées. Cependant, le schéma d'homogénéisation multi-échelles adopté a permis d'effectuer une prédiction des propriétés mécaniques effectives d'un composite contenant à la fois des nanotubes de carbone (MWCNTs) et la montmorillonite (MMT). Une augmentation du module d'Young a été observée.

Pour tous les composites étudiés, les propriétés obtenues dépendaient du type de nanoparticule utilisée, de la fraction massique, de l'état de dispersion des nanoparticules et de leur facteur de forme. Selon chaque nanoparticule, les bonnes propriétés proviennent de l'adhésion des nanocharges à la matrice Elium acrylique et aux fibres de verre pour lesquelles, le procédé d'imprégnation a fortement contribué. Les composites contenant les nanotubes de carbone (MWCNTs) possèdent les meilleures performances mécaniques et électriques et cela provient de la grande ténacité des MWCNTs y compris leur grande capacité à conduire l'électricité. Les composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone peuvent effectivement servir à différentes fonctions dans divers domaines d'activités puisqu'ils détiennent des propriétés multifonctionnelles et sont également recyclables. Les résultats obtenus sont fortement dépendants des procédés de mise en œuvre utilisés. De ce fait, il n'en demeure pas moins que ces procédés soient améliorés dans le but d'optimiser les propriétés multifonctionnelles des matériaux composites contenant des nanoparticules. Les modèles numériques de la simulation d'impact basse vitesse devraient être également améliorés pour permettre une bonne prédiction des propriétés à l'impact basse vitesse des composites. Tenant compte de ce qui précède, certaines suggestions ont été faites sous la forme de perspectives.

Perspectives

Le premier axe des perspectives porte sur la détermination des propriétés électriques effectives des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone (MWCNTs). Cette étude électrique peut être effectuée au moyen de Digimat-FE sur la base des VERs qui ont servi à la

détermination des propriétés mécaniques. Il s'agira de sélectionner une analyse électrique et renseigner par la suite les paramètres adéquats. Dans ce sens, la conductivité thermique des mêmes composites peut être également déterminée au moyen de Digimat-FE. Ces analyses électriques et thermiques pourront s'étendre aux cas des composites stratifiés fibres de verre /Elium acrylique modifiés de MWCNTs et MMT. Pour ces derniers, on pourrait aussi envisager la mise en œuvre pour une comparaison de résultats.

Le deuxième axe des perspectives se reporte au modèle ply-fabric utilisé pour la simulation numérique de l'impact basse vitesse. Il s'agira de réaliser des essais d'ouvertures (essais DCB) pour chaque type de composite stratifié et pour chacune des vitesses correspondantes aux énergies d'impact. Les paramètres de ruptures interfaciales qui en découleront y compris la prise en compte des forces de frottement entre l'impacteur et l'éprouvette pourront aider à l'amélioration du modèle ply-fabric. Ce qui conduirait donc à une meilleure prédiction des propriétés d'impact basse vitesse des composites stratifiés.

Le troisième axe des perspectives concerne l'amélioration des propriétés thermiques des composites stratifiés fibres de verre /Elium acrylique modifiés de graphène (GNPs). En effet, l'ajout des nanotubes de carbone a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et électriques des composites stratifiés. Cependant, l'ajout de nano-plaquettes de graphène (GNPs) au composite stratifié fibres de verre/Elium acrylique serait plus avantageux pour l'amélioration des propriétés thermiques. De plus, les nano-plaquettes de graphène détiennent les mêmes modules d'Young que les nanotubes de carbone. L'ajout de cette nanocharge au composite pourrait alors procurer à ce dernier de bonnes propriétés mécaniques. Dans cette optique, une thèse dirigée par notre Directeur de thèse est actuellement en cours au laboratoire LEM3 et elle est intitulée : « **Analyse du comportement mécanique sur une large plage de vitesses et de températures, des nanocomposites et composites stratifiés fibres de verre/ Elium acrylique modifiés de graphène** ». Les premières analyses microstructurales des composites élaborés montrent une bonne dispersion des nano-plaquettes de graphène dans la matrice Elium acrylique, ce qui présagerait de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

Annexes

Annexe 1 : Images des composites stratifiés contenant les nanotubes de carbone

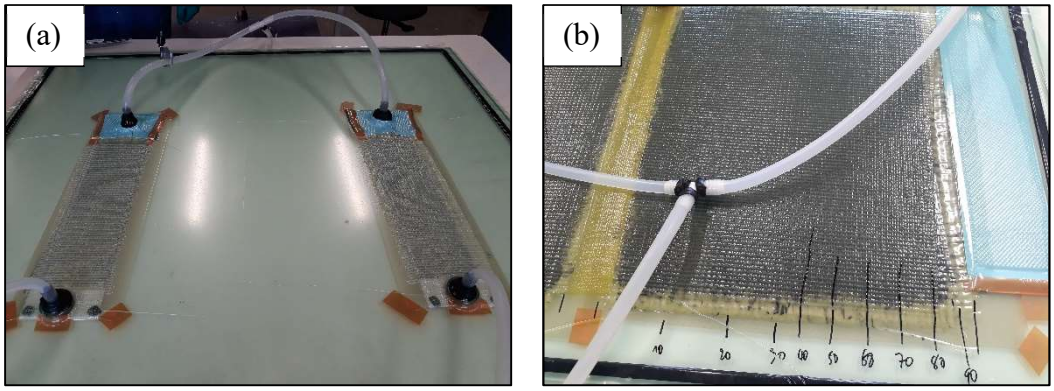


Figure A-1:(a) test de polymérisation après la formulation de la résine E151 et (b) test de diffusion de la résine Elium E151

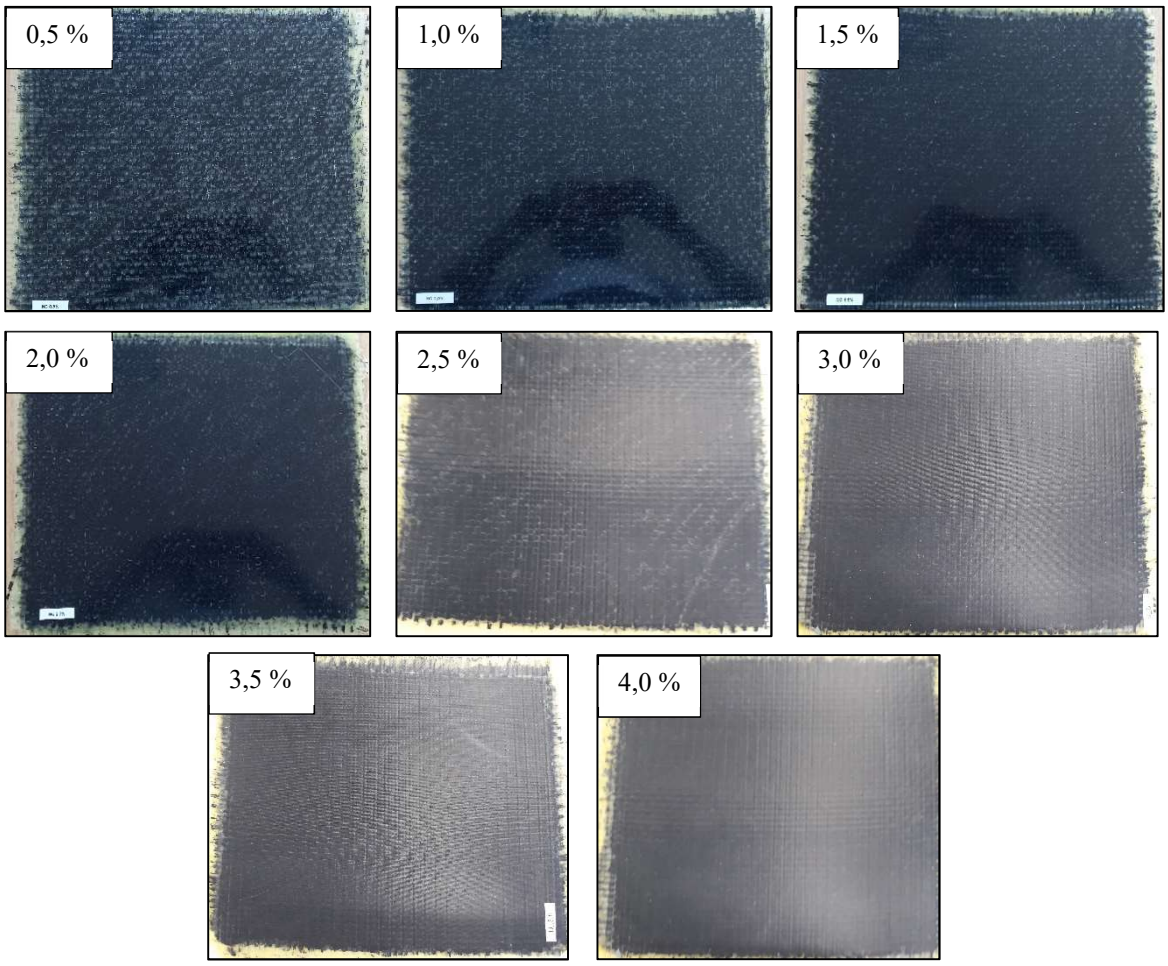


Figure A-2: Plaques de composites stratifiés contenant les Graphistrength® CW2-LA1 (MWCNTs)

Annexe 2 : Effet de la tortuosité des torons sur les propriétés effectives des composites stratifiés fibres de verre (taffetas de 800 g/m^2) /Elium acrylique

Une étude paramétrique a permis d'évaluer l'effet de la tortuosité des torons sur les propriétés effectives des composites stratifiés. Cette étude est effectuée par la variation des plis non déformés P1 du VER 1 pour aboutir au VER 3 qui comporte 4 plis déformés P3 (Figure A-3). Le VER 1 est homogénéisé en premier et ensuite, les plis P1 sont successivement remplacés par les plis P3 pour aboutir au VER 3 (Figure A-4). L'analyse des résultats dans les deux sens chaîne et trame a été concordante pour une tortuosité de 0,6 attribuée aux torons déformés.

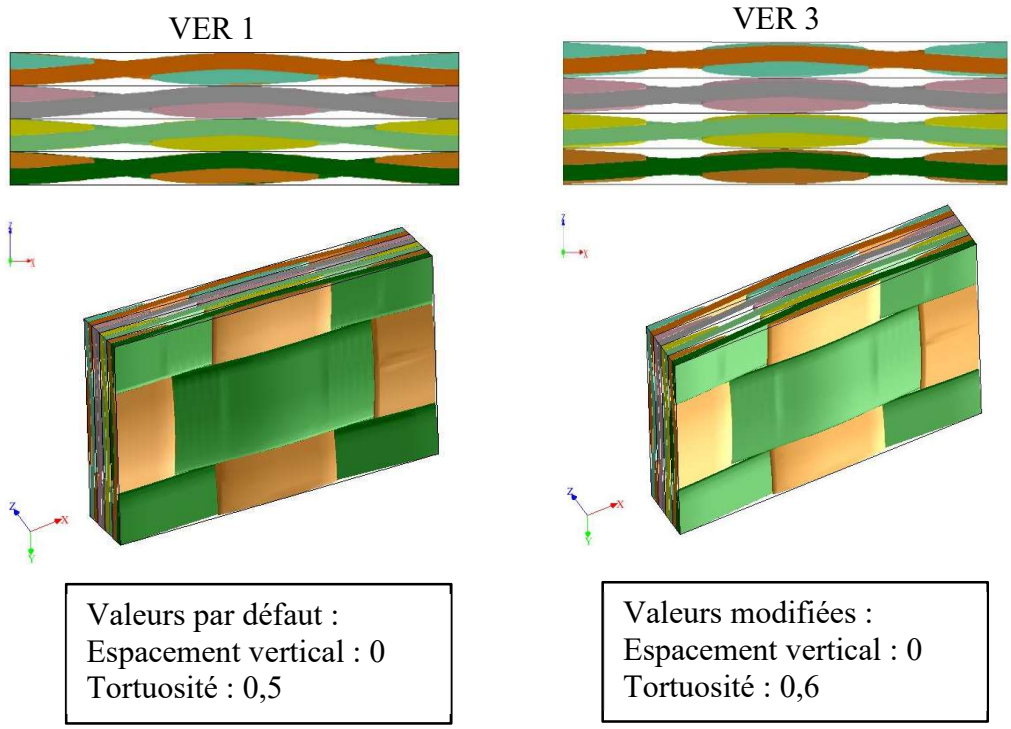


Figure A-3: VERs en fonction des paramètres des torons (cas des fibres de verre de 800 g/m^2)

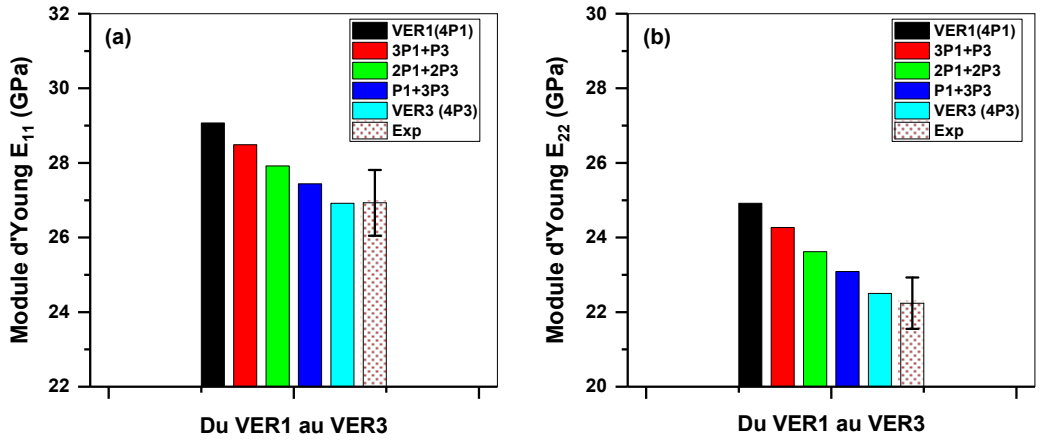


Figure A-4: Impact de la déformation des torons sur les propriétés élastiques effectives (cas des fibres de verre de 800 g/m^2)

Annexe 3 : Homogénéisation multi-échelle des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés de nanotubes de carbone (MWCNTs) et montmorillonite (MMT)

L'homogénéisation d'une matrice contenant plus d'un type de nanoparticules (Figure A-5) peut être faite à différents niveaux (ML pour Multi-Level), ou à différentes étapes (MS pour Multi-steps). Pour l'homogénéisation de la matrice Elium chargée de MWCNTs et MMT, le schéma d'homogénéisation ML a été utilisé. La matrice Elium acrylique contenant 2 % en MWCNTs est d'abord homogénéisée et les propriétés obtenues sont assignées à une nouvelle matrice (Figure A-6). Les nanoparticules de MMT dont la fraction massique varie de 1 % à 5 % sont ensuite incorporées à cette nouvelle matrice. Les nouvelles propriétés déterminées sont assignées aux matrices des composites stratifiés et enfin, les propriétés de ces derniers sont déterminées.

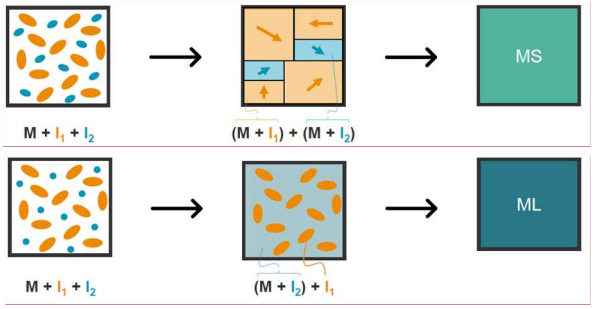


Figure A-5: Schémas d'homogénéisation multi-échelle [201]

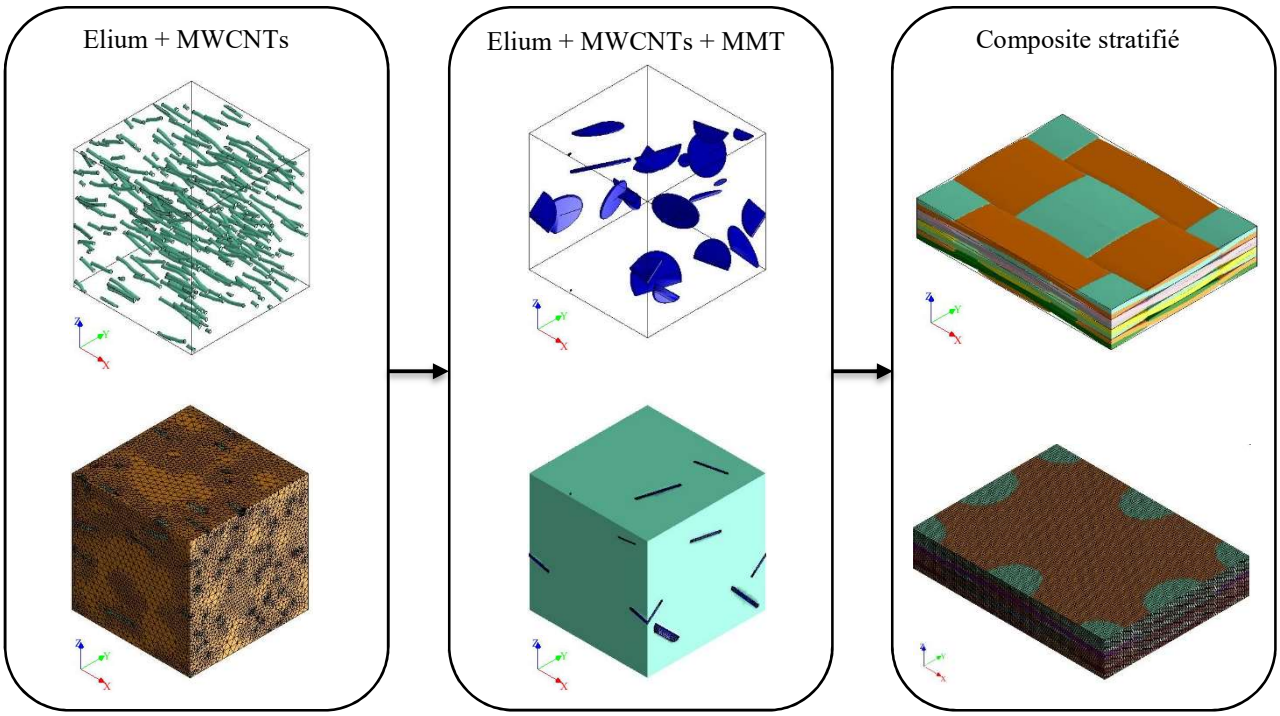


Figure A-6: Etapes d'homogénéisation des composites stratifiés fibres de verre/Elium acrylique modifiés de nanotubes de carbone (MWCNTs) et montmorillonite (MMT)

Références bibliographiques

[1] Reddy PRS, Reddy TS, Madhu V, Gogia AK, Rao KV. Behavior of E-glass composite laminates under ballistic impact. Materials & Design 2015; 84:79–86. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.094.

[2] Chen S, Zang M, Wang D, Yoshimura S, Yamada T. Numerical analysis of impact failure of automotive laminated glass: A review. Composites Part B: Engineering 2017; 122:47–60. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.04.007.

[3] Alonso L, Martínez-Hergueta F, Garcia-Gonzalez D, Navarro C, García-Castillo SK, Teixeira-Dias F. A finite element approach to model high-velocity impact on thin woven GFRP plates. International Journal of Impact Engineering 2020; 142:103593. https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2020.103593.

[4] Bazli M, Bazli L. A Review on the Mechanical Properties of Fiber-Reinforced Polymer Composites and their Application in the Transportation Industry. Jcc 2021; 3:0–0. https://doi.org/10.52547/jcc.3.4.6.

[5] Matadi R, Makradi A, Ahzi S, Sieffert JG, Etienne S, Rush D, et al. Preparation, Structural Characterization, and Thermomechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)/Organoclay Nanocomposites by Melt Intercalation. J Nanosci Nanotechnol 2009; 9:2923–30. https://doi.org/10.1166/jnn.2009.0012923.

[6] Rodríguez ES, Falchi VG, Asaro L, Zucchi IA, Williams RJJ. Toughening an epoxy network by the addition of an acrylic triblock copolymer and halloysite nanotubes. Composites Communications 2019; 12:86–90. https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.12.010.

[7] Dias E, Chalse H, Mutha S, Mundhe Y, Ambhore N, Kulkarni A, et al. Review on synthetic/natural fibers polymer composite filled with nanoclay and their mechanical performance. Materials Today: Proceedings 2023; 77:916–25. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.059.

[8] Matadi Boumbimba R, Coulibaly M, Khabouchi A, Kinvi-Dossou G, Bonfoh N, Gerard P. Glass fibres reinforced acrylic thermoplastic resin-based tri-block copolymers composites: Low velocity impact response at various temperatures. Composite Structures 2017; 160:939–51. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.10.127.

[9] Bashar M, meet, Sundararaj U. Nanostructured Acrylic Triblock-copolymer as Toughening Agents for Epoxy 2013. https://doi.org/10.2417/spepro.004990.

[10] Rathinavel S, Priyadharshini K, Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. Materials Science and Engineering: B 2021; 268:115095. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095.

[11] Shivamurthy B, Anandhan S, Bhat KU, Thimmappa BHS. Structure-property relationship of glass fabric/MWCNT/epoxy multi-layered laminates. Composites Communications 2020; 22:100460. https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100460.

[12] MD Nadeem M, Chethan S, Srinivasa K, Karthik Kumar M, Yathisha N. Effect of glass fibers and multi walled carbon nano tubes (MWCNT's) on mechanical properties of epoxy hybrid composites at elevated temperature. Materials Today: Proceedings 2021; 44:2013–8. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.123.

[13] Díez-Pascual AM, Naffakh M, Marco C, Gómez-Fatou MA, Ellis GJ. Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: A review. Current Opinion in Solid State and Materials Science 2014; 18:62–80. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2013.06.003.

[14] Sha Z, Han Z, Wu S, Zhang F, Islam MS, Brown SA, et al. Low-temperature plasma assisted growth of vertical graphene for enhancing carbon fibre/epoxy interfacial strength. Composites Science and Technology 2019; 184:107867. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107867.

[15] Li Y, Liu S, Sun J, Li S, Chen J, Zhao Y. Effects of the oxygen content of reduced graphene oxide

on the mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber/reduced graphene oxide-epoxy composites. New Carbon Materials 2019; 34:489–98. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60026-0.

[16] Duongthipthewa A, Su Y, Zhou L. Electrical conductivity and mechanical property improvement by low-temperature carbon nanotube growth on carbon fiber fabric with nanofiller incorporation. Composites Part B : Engineering 2020 ; 182 :107581. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107581.

[17] Matériaux composites : des réalisations notables dans le domaine de la construction | IRT M2P n.d. https://www.irt-m2p.fr/fr/articles/materiaux-composites-des-realisations-notables-dans-le-domaine-de-la-construction (accessed November 16, 2023).

[18] Elium® resins for composites | Arkema Global n.d. https://www.arkema.com/global/en/products/product-finder/product-range/incubator/elium_resins/ (accessed March 13, 2023).

[19] Boufaida Z, Farge L, André S, Meshaka Y. sew. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2015; 75:28–38. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.04.012.

[20] Kinvi-Dossou GR. Étude de la résistance à l'impact et de l'endommagement des composites stratifiés à matrice Elium acrylique : caractérisation expérimentale et modélisation numérique multi-échelle. These de doctorat. Université de Lorraine, 2018.

[21] Kinvi-Dossou G, Matadi Boumbimba R, Bonfoh N, Garzon-Hernandez S, Garcia-Gonzalez D, Gerard P, et al. Innovative acrylic thermoplastic composites versus conventional composites: Improving the impact performances. Composite Structures 2019; 217:1–13. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.02.090.

[22] Samet M, Kallel A, Serghei A. Polymer bilayers with enhanced dielectric permittivity and low dielectric losses by Maxwell–Wagner–Sillars interfacial polarization: Characteristic frequencies and scaling laws. J of Applied Polymer Sci 2019; 136:47551. https://doi.org/10.1002/app.47551.

[23] Berthelot J-M. Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures. 5e éd. Paris: Éd. Tec & doc; 2012.

[24] Gibson RF, Ganapathy V, Jardine AKS, Tsang AHC, Thulukkanam K, Karnopp D. Principles of Composite Material Mechanics, Fourth Edition n.d.:683.

[25] Maugis D. Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids. vol. 130. Berlin, Heidelberg : Springer ; 2000. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04125-3.

[26] Boufaida Z. Analyse des propriétés mécaniques de composites taffetas verre/matrice acrylique en relation avec les propriétés d'adhésion des fibres sur la matrice. These de doctorat. Université de Lorraine, 2015.

[27] Siot A. Elaboration et caractérisation de polymères nanochargés. These de doctorat. IMT Mines Alès, 2018.

[28] Bouakaz BS. Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables. These de doctorat. Lorient, 2017.

[29] Querelle S. Synthèse et utilisation de copolymères triblocs ABA pour l'élaboration de membranes poreuses à morphologies et performances contrôlées. PhD thésis. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008.

[30] Arnauld Moign. Une méthode innovante pour améliorer la recyclabilité des thermodurcissables. Techniques de l'Ingénieur 2020. https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/une-methode-innovante-pour-ameliorer-la-recyclabilite-des-thermodurcissables-82425/ (accessed December 31, 2023).

[31] User AA. VUMAT for Fabric Reinforced Composites. Dassault Systèmes 2008.

[32] Gornet L. Généralités sur les matériaux composites. 2008.

[33] Ricaud M. Les nanomatériaux : un défi pour la santé et la sécurité au travail ? INRS 31 e Congrès

National de Médecine et Santé au Travail 2010.

[34] Monti A. Élaboration et caractérisation mécanique d'une structure composite sandwiche à base de constituants naturels. These de doctorat. Le Mans, 2016.

[35] Mashkov YK, Egorova VA, Chemisenko OV, Maliy OV. Polymer Nanocomposites Development and Research for Petrochemical and Oil and Gas Production Equipment. Procedia Engineering 2016 ; 152 :545–50. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.653.

[36] Richard F. Identification du comportement et évaluation de la fiabilité des composites stratifiés. n.d.

[37] Ledru Y. Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifies aéronautiques. n.d.

[38] Ouadday R. Caractérisation mécanique des structures sandwichs utilisées comme extension d'avant-directrices des turbines hydroélectriques 2018.

[39] Meenakshi CM, Krishnamoorthy A. Preparation and mechanical characterization of flax and glass fiber reinforced polyester hybrid composite laminate by hand lay-up method. Materials Today: Proceedings 2018; 5:26934–40. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.181.

[40] Kanny K, Mohan TP. Resin infusion analysis of nanoclay filled glass fiber laminates. Composites Part B: Engineering 2014; 58:328–34. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.025.

[41] Obande W, Ó Brádaigh CM, Ray D. Continuous fibre-reinforced thermoplastic acrylic-matrix composites prepared by liquid resin infusion – A review. Composites Part B: Engineering 2021;215:108771. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108771.

[42] Polarisation des diélectriques. Techniques de l'Ingénieur n.d. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/materiaux-isolants-en-electrotechnique-42255210/dielectriques-d2300/polarisation-des-dielectriques-d2300niv10001.html (accessed November 6, 2023).

[43] Propriétés physico-chimiques et mécaniques des polymères n.d.

[44] Taniguchi N, Nishiwaki T, Kawada H. Tensile strength of unidirectional CFRP laminate under high strain rate. Advanced Composite Materials 2007; 16:167–80. https://doi.org/10.1163/156855107780918937.

[45] Arwood Z, Cousins DS, Young S, Stebner AP, Penumadu D. Infusible thermoplastic composites for wind turbine blade manufacturing: Static characterization of thermoplastic laminates under ambient conditions. Composites Part C: Open Access 2023; 11:100365. https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2023.100365.

[46] Ashrafi H, Bazli M, Jafari A, Ozbakkaloglu T. Tensile properties of GFRP laminates after exposure to elevated temperatures: Effect of fiber configuration, sample thickness, and time of exposure. Composite Structures 2020; 238:111971. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.111971.

[47] Agrebi F, Letoffe A, Kallel A, Royaud I, Ayadi Z, Ponçot M, et al. Dynamic dielectric properties of isotactic polypropylene-g-maleic anhydride crosslinked by capped-end polyether diamine and filled with native or functionalized nano-graphite particles. Polymer Bulletin 2023 ; 80 :2815–34. https://doi.org/10.1007/s00289-022-04171-9.

[48] Boufaida Z. Analyse des propriétés mécaniques de composites taffetas verre/matrice acrylique en relation avec les propriétés d'adhésion des fibres sur la matrice n.d.

[49] Senthamizh Selvan S, Rajay Vedaraj IS. Effects of nanoparticles on the mechanical and thermal behavior of fiber reinforced polymer composites – A review. Materials Today : Proceedings 2023 : S2214785323038701. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.008.

[50] Toubal L, Lebrun G. Nouvelle méthode de fabrication des composites à fibres naturelles : Contribution d'une couche de papier à minimiser la disparité des propriétés mécaniques 2011.

[51] Shi Y, Mantaux O, Gillet A, Lacoste E. Résistance en traction d'un composite unidirectionnel à renforts discontinus 2019.

[52] Goidescu C. Caractérisation et modélisation de l'endommagement par microfissuration des

composites stratifiés - Apports des mesures de champs et de l'homogénéisation. phd. 2011.

[53] Pelletier B. Caractérisation approfondie de copolymères triblocs PS-b-POE-b-PS utilisés en tant qu'Electrolytes Polymères Solides pour les batteries Lithium-Métal-Polymère. These de doctorat. Aix-Marseille, 2015.

[54] Tech L. Thermodurcissables vs thermoplastiques. Dr Dietrich Müller GmbH 2021. https://www.mueller-ahlhorn.com/fr/thermodurcissables-vs-thermoplastiques/ (accessed April 9, 2023).

[55] Rokaya D, Srimaneepong V, Sapkota J, Qin J, Siraleartmukul K, Siriwongrungson V. Polymeric materials and films in dentistry: An overview. Journal of Advanced Research 2018 ; 14 :25–34. https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.05.001.

[56] Paris C. Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable. These de doctorat. Toulouse, INPT, 2011.

[57] Zhao Y. Chimie des polymères n.d.

[58] Satyanarayana KG, Arizaga GGC, Wypych F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. Progress in Polymer Science 2009; 34:982–1021. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002.

[59] Henshaw JM. Recycling and Disposal of Polymer-Matrix Composites. In: Miracle DB, Donaldson SL, editors. Composites, ASM International; 2001, p. 1006–12. https://doi.org/10.31399/asm.hb.v21.a0003471.

[60] Yang Y, Boom R, Irion B, van Heerden D-J, Kuiper P, de Wit H. Recycling of composite materials. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 2012; 51:53–68. https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.007.

[61] Comparaison des résines thermoplastiques et thermodurcissables : avantages et inconvénients n.d. https://magazine.zhermack.com/fr/laboratoire-fr/comparaison-des-resines-thermoplastiques-et-thermodurcissables-avantages-et-inconvenients/ (accessed April 10, 2023).

[62] Libura T. Etude de la tenue a l'impact après vieillissement en fatigue, des composites stratifies à base d'acrylique. 2022.

[63] Chilali A. Étude expérimentale et modélisation de la durabilité des biocomposites à fibres de lin. These de doctorat. Reims, 2017.

[64] Rahmane A, Benmansour T, Bouakba M, Meddour I. Factors influencing the effect of attached mass on dynamic behavior of laminate composite plates using Taguchi technique. J Braz Soc Mech Sci Eng 2018; 40:66. https://doi.org/10.1007/s40430-018-0987-x.

[65] Riva E, Nicoletto G. Modeling and prediction of the mechanical properties of woven laminates by the finite element method. In: Guagliano M, Aliabadi MH, editors. WIT Transactions on State of the Art in Science and Engineering, vol. 1. 1st ed., WIT Press; 2005, p. 105–25. https://doi.org/10.2495/978-1-85312-669-7/05.

[66] Leprince J, Leloup G, Vreven J, Weiss P, Raskin A. Polymères et résines composites. Encyclopédie Médico-Chirurgicale 2010.

[67] Demski S, Dydek K, Bartnicka K, Majchrowicz K, Kozera R, Boczkowska A. Introduction of SWCNTs as a Method of Improvement of Electrical and Mechanical Properties of CFRPs Based on Thermoplastic Acrylic Resin. Polymers 2023;15. https://doi.org/10.3390/polym15030506.

[68] Maghsoudlou MA, Barbaz Isfahani R, Saber-Samandari S, Sadighi M. Effect of interphase, curvature and agglomeration of SWCNTs on mechanical properties of polymer-based nanocomposites: Experimental and numerical investigations. Composites Part B: Engineering 2019; 175:107119. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107119.

[69] Kumar S, Jog J, Natarajan U. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)–clay nanocomposites via melt intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties. Journal of Applied Polymer Science 2003; 89:1186–94.

https://doi.org/10.1002/app.12050.

[70] Debnath D, Dhibar AK, Khatua BB. Studies on the Morphology and Properties of PMMA-Organoclay Nanocomposites with Reference to the Manufacturing Techniques. Polymer-Plastics Technology and Engineering 2010; 49:1087–94. https://doi.org/10.1080/03602559.2010.496386.

[71] Tamayo-Vegas S, Muhsan A, Tarfaoui M, Lafdi K, Chang L. Effect of CNT additives on the electrical properties of derived nanocomposites (experimentally and numerical investigation). Materials Today: Proceedings 2021: S2214785321062283. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.361.

[72] Sternitzke M, Derby B, Brook RJ. Alumina/silicon carbide nanocomposites by hybrid polymer/powder processing: Microstructures and mechanical properties. Journal of the American Ceramic Society 1998; 81:41–8.

[73] Siot A, Longuet C, Léger R, Otazaghine B, Ienny P, Caro-Bretelle A-S, et al. Correlation between process and silica dispersion/distribution into composite: Impact on mechanical properties and Weibull statistical analysis. Polymer Testing 2018; 70:92–101. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.06.007.

[74] Beecroft LL, Ober CK. Novel ceramic particle synthesis for optical applications: Dispersion polymerized preceramic polymers as size templates for fine ceramic powders. Adv Mater 1995; 7:1009–12. https://doi.org/10.1002/adma.19950071207.

[75] Özgür Seydibeyoğlu M, Oksman K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. Composites Science and Technology 2008; 68:908–14. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.08.008.

[76] Andrievski RA, Glezer AM. Size effects in properties of nanomaterials. Scripta Materialia 2001; 44:1621–4. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00786-2.

[77] Iturrondobeitia M, Ibarretxe J, Okariz A, Jimbert P, Fernandez-Martinez R, Guraya T. Semi-automated quantification of the microstructure of PLA/clay nanocomposites to improve the prediction of the elastic modulus. Polymer Testing 2018; 66:280–91. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.01.015.

[78] Valandro SR, Poli AL, Neumann MG, Schmitt CC. Photopolymerization kinetics of PMMA/organoclay nanocomposites 2016:6.

[79] Ozdemir E, Hacaloglu J. Poly(methyl methacrylate) organoclay composites; interactions of organic modifier with the polymer effecting thermal degradation behavior. European Polymer Journal 2017; 95:474–81. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.041.

[80] Le feuillet d'argile. amàco 2020. https://amaco.org/le-feuillet-dargile/ (accessed April 11, 2023).

[81] Boumbimba RM, Ahzi S, Bahlouli N, Ruch D, Gracio J. Dynamic Mechanical Properties of PMMA/Organoclay Nanocomposite: Experiments and Modeling. Journal of Engineering Materials and Technology 2011; 133:030908. https://doi.org/10.1115/1.4004052.

[82] Matadi R, Gueguen O, Ahzi S, Gracio J, Muller R, Ruch D. Investigation of the Stiffness and Yield Behaviour of Melt-Intercalated Poly(methyl methacrylate)/Organoclay Nanocomposites: Characterisation and Modelling. J Nanosci Nanotechnol 2009:6. https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1459.

[83] Aktas L, Hamidi YK, Altan MC. Dispersion Characterization of Nanoclay in Molded Epoxy Disks by Combined Image Analysis and Wavelength Dispersive Spectrometry. Journal of Engineering Materials and Technology 2008; 130:031005. https://doi.org/10.1115/1.2931140.

[84] Matadi Boumbimba R, Froustey C, Viot P, Gerard P. Low velocity impact response and damage of laminate composite glass fibre/epoxy based tri-block copolymer. Composites Part B: Engineering 2015; 76:332–42. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.007.

[85] Rubin A, Rébutin N, Gérard P, Gauthier C. Mechanical properties of a rubber-reinforced block copolymer PMMA: Effect of the nanostructuration on tribological performances. Materials Letters 2014; 135:184–7. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.121.

[86] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C60: Buckminsterfullerene. Nature 1985; 318:162–3. https://doi.org/10.1038/318162a0.

[87] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991 ; 354 :56–8. https://doi.org/10.1038/354056a0.

[88] Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature 1993 ; 363 :605–7. https://doi.org/10.1038/363605a0.

[89] Castro C. Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés : relation catalyseur - nanotube 2009.

[90] Périé T. Dispersion de nanotubes de carbone dans les polymères : de la nanostructuration aux composites hautes performances. These de doctorat. Paris 6, 2011.

[91] Penu C. Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone : du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation. These de doctorat. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2008.

[92] Le AT. Élaboration et caractérisation du comportement mécanique de composites stratifiés à matrice organique avec tapis de nanotubes verticalement alignés. These de doctorat. Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux, 2021.

[93] Philippe R. Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé : nouvelle classe de catalyseurs, étude cinétique et modélisation. These de doctorat. Toulouse, INPT, 2006.

[94] Ricaud M, Lafon D, Roos F. Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention ? - Article de revue - INRS-ND 2286 2008 :15.

[95] Yang J, Ma J. Carbon Nanotubes as Catalyst Support n.d.

[96] Rizk S. Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD assisté par plasma microonde. These de doctorat. Nancy 1, 2009.

[97] Dalton AB, Collins S, Muñoz E, Razal JM, Ebron VH, Ferraris JP, et al. Super-tough carbon-nanotube fibres. Nature 2003; 423:703. https://doi.org/10.1038/423703a.

[98] Miaudet P, Badaire S, Maugey M, Derré A, Pichot V, Launois P, et al. Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment. Nano Lett 2005 ; 5 :2212–5. https://doi.org/10.1021/nl051419w.

[99] Poulin P. Fibres de nanotubes de carbone 2003.

[100] Hassar M. Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique. These de doctorat. Compiègne, 2013.

[101] Bouknaitir I, Aribou N, Elhad Kassim SA, El Hasnaoui M, Melo BMG, Achour ME, et al. Electrical properties of conducting polymer composites: Experimental and modeling approaches. Spectroscopy Letters 2017; 50:196–9. https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1282522.

[102] Hyperion Catalysis International | The Leader in Nanotube Technology n.d. https://www.hyperioncatalysis.com/ (accessed April 27, 2023).

[103] SWCNT Tubes nano-carbone à simple paroi, Enrobages électriquement conducteurs, Encres et films | Coating Suisse n.d. https://www.coating-suisse.com/fr/produits-2/swcnt-tubes-nano-carbone-a-simple-paroi-enrobages-electriquement-conducteurs-encres-et-films/ (accessed April 27, 2023).

[104] Wang C, Zhang J, Ryu K, Badmaev A, De Arco LG, Zhou C. Wafer-Scale Fabrication of Separated Carbon Nanotube Thin-Film Transistors for Display Applications. Nano Lett 2009; 9:4285–91. https://doi.org/10.1021/nl902522f.

[105] Engel M, Small JP, Steiner M, Freitag M, Green AA, Hersam MC, et al. Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled, Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays. ACS

Nano 2008 ; 2 :2445–52. https://doi.org/10.1021/nn800708w.

[106] Frikha I. Elaboration et caractérisation de nano-composites XNBR / graphène pour des applications tribologiques. These de doctorat. Bourgogne Franche-Comté, 2017.

[107] Hashmi A, Nayak V, Singh KR, Jain B, Baid M, Alexis F, et al. Potentialities of graphene and its allied derivatives to combat against SARS-CoV-2 infection. Materials Today Advances 2022; 13:100208. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100208.

[108] Bandekar A, ArunHuddhar, AbilashDesai, ShivkumarGouda PS. Investigations of Mechanical Behaviour of FRP Composites manufactured by the aid of Automated controlled resin Coating Process. Materials Today: Proceedings 2018; 5:21119–26. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.508.

[109] Baran I, Tutum CC, Nielsen MW, Hattel JH. Process induced residual stresses and distortions in pultrusion. Composites Part B : Engineering 2013 ; 51 :148–61. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.03.031.

[110] Dereims A. simulation industrielle des procédés d'élaboration de pièces composites par infusion de résine : couplage fluide / solide poreux très faiblement perméable en grandes déformations. These de doctorat. Saint-Etienne, EMSE, 2013.

[111] Djabali A. Etude expérimentale du comportement mécanique et de l'endommagement d'un composite stratifié carbone/époxy épais. 2021. https://doi.org/10.5281/zenodo.4407056.

[112] Nouvelle L. Composites : L'injection RTM s'adapte pour réduire les temps de cycle 2021.

[113] Ismail NH, Akindoyo JO, Mariatti M. Solvent mediated dispersion of carbon nanotubes for glass fibre surface modification – Suspensions stability and its effects on mechanical, interlaminar and dynamic mechanical properties of modified glass fibre reinforced epoxy laminates. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2020; 139:106091. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106091.

[114] Pierrot F. Polymérisation in-situ en milieu fondu et sous écoulement élongationnel pour l'élaboration de nouveaux matériaux. These de doctorat. Strasbourg, 2018.

[115] Assassi F. Synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée a stabilité thermique améliorée. 2010.

[116] Siddiqui NA, Sham M-L, Tang BZ, Munir A, Kim J-K. Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube–epoxy nanocomposite coating. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2009; 40:1606–14. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.07.005.

[117] Ma P-C, Siddiqui NA, Marom G, Kim J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites : A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2010; 41:1345–67. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003.

[118] El Sawi I. Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux. These de doctorat. Toulouse 3, 2010.

[119] Verma R, Sharma B, Kanwar Singh M, Rathore SS, Kaur H. Experimental assessment of nanoclay effect on hardness, tensile and flexural properties of glass fiber/epoxy laminates. Materials Today: Proceedings 2023; 79:395–7. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.163.

[120] Devi PA, Reddy PR, Prasad KE. Hardness and impact testing of glass epoxy nanoclay composites. Materials Today: Proceedings 2023: S2214785323048472. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.09.166.

[121] Singh AK, Bedi R. Effect of graphene nanoplatelets on fatigue performance of Glass Fiber Reinforced Composite materials based on recycled polyethylene terephthalate. Composites Communications 2023; 40:101595. https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101595.

[122] Garcia EJ, Wardle BL, John Hart A. Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2008; 39:1065–70. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.03.011.

[123] Potluri R, Diwakar V, Venkatesh K, Savannananavar R. A Concise Review on processing of Hybrid Composites produced by the combination of glass and natural fibers. Materials Today: Proceedings 2020; 22:2016–24. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.179.

[124] Dalina WADW, Tan SH, Mariatti M. Properties of Fiberglass/MWCNT Buckypaper/Epoxy Laminated Composites. Procedia Chemistry 2016 ; 19 :935–42. https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.138.

[125] Gabet Y. Étude et optimisation des interfaces fibre-matrice polymère de composites structuraux à base thermoplastique. These de doctorat. Lyon, 2018.

[126] Sahki A. Développement de composites thermoplastiques renforcés par des tissus de basalte et de verre : Etude de leur Durabilité et de leur Recyclabilité. These de doctorat. IMT Mines Alès, 2022.

[127] Callaerts N, Dehon J. Épistémologie de la Chimie 2019.

[128] Bel Haj Frej H. Etude du comportement mécanique et de la tenue en service de composites recyclables pour application nautique. These de doctorat. IMT Mines Alès, 2020.

[129] Thomason JL. Glass fibre sizing: A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2019; 127:105619. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105619.

[130] Renaud G. Propriétés structurales de surfaces, interfaces et nanostructures, étudiées à l'aide des rayons X. Reflets phys 2013 :65–9. https://doi.org/10.1051/refdp/201334065.

[131] Prabhu P, Jawahar P, Balasubramanian M, Mohan TP. Machinability Study of Hybrid Nanoclay-Glass Fibre Reinforced Polyester Composites. International Journal of Polymer Science 2013; 2013:1–11. https://doi.org/10.1155/2013/416483.

[132] Kusmono, Ishak ZAM. Effect of clay addition on mechanical properties of unsaturated polyester/glass fiber composites. International Journal of Polymer Science 2013.

[133] Senthil Kumar MS, Mohana Sundara Raju N, Sampath PS, Chithirai Pon Selvan M. Influence of nanoclay on mechanical and thermal properties of glass fiber reinforced polymer nanocomposites. Polymer Composites 2018; 39:1861–8. https://doi.org/10.1002/pc.24139.

[134] Mohan TP, Kanny K. Tribological Studies of Nanoclay Filled Epoxy Hybrid Laminates. Tribology Transactions 2017; 60:681–92. https://doi.org/10.1080/10402004.2016.1204039.

[135] T.P. M, Kanny K. Dynamic mechanical analysis of glass fiber reinforced epoxy filled nanoclay hybrid composites. Materials Today: Proceedings 2023; 87:235–45. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.282.

[136] Kornmann X. Synthesis of epoxy–clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. Polymer 2001; 42:4493–9. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00801-6.

[137] Liu W, Hoa SV, Pugh M. Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. Composites Science and Technology 2005; 65:307–16. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.07.012.

[138] Fulmali AO, Kar RN, Ray BC, Prusty RK. Superior flexural, interlaminar- shear and fracture performance of glass fiber/epoxy laminates employing 3-D reinforcement approach: Emphasis on through thickness functionalized CNT alignment. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2023; 175:107795. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107795.

[139] Prusty RK, Rathore DK, Ray BC. Evaluation of the role of functionalized CNT in glass fiber/epoxy composite at above- and sub-zero temperatures: Emphasizing interfacial microstructures. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2017; 101:215–26. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.020.

[140] Dheepthi M, Radhakrishnan PM, Santhanakrishnan R. Effect of MWCNTs on mechanical properties of woven cross ply GFRP laminates. Materials Today: Proceedings 2023: S2214785323005126. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.416.

[141] Karger-Kocsis J, Mahmood H, Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. Progress in Materials Science 2015; 73:1–43.

https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.003.

[142] Yoganandam K, Premkumar K, Alagumalai V, Lin J, Shanmugam V, Das O. Quasi-static puncture shear loading behaviour MWCNT/glass fibre epoxy laminates with various indenters. Polymer Testing 2023; 127:108191. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108191.

[143] Gaurav A, Singh KK. Ilss improvement of quasi-isotropic glass fiber reinforced epoxy laminate enhanced with arc discharged multi-walled carbon nanotubes. Materials Today: Proceedings 2018; 5:8638–44. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.563.

[144] Domun N, Hadavinia H, Zhang T, Sainsbury T, Liaghat GH, Vahid S. Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. Nanoscale 2015; 7:10294–329. https://doi.org/10.1039/C5NR01354B.

[145] Grimmer CS, Dharan CKH. High-cycle fatigue of hybrid carbon nanotube/glass fiber/polymer composites. J Mater Sci 2008; 43:4487–92. https://doi.org/10.1007/s10853-008-2651-9.

[146] Loos MR, Manas-Zloczower I. Reinforcement Efficiency of Carbon Nanotubes – Myth and Reality. Macromolecular Theory and Simulations 2012; 21:130–7. https://doi.org/10.1002/mats.201100099.

[147] Radhakrishnan PM, Ramajeyathilagam K. Effect of MWCNTs on mechanical properties of woven angle ply GFRP laminates. Materials Today: Proceedings 2023: S2214785323045820. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.301.

[148] Singh KK, Ansari MdTA, Azam MdS. Fatigue life and damage evolution in woven GFRP angle ply laminates. International Journal of Fatigue 2021; 142:105964. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105964.

[149] He Y, Yang S, Liu H, Shao Q, Chen Q, Lu C, et al. Reinforced carbon fiber laminates with oriented carbon nanotube epoxy nanocomposites: Magnetic field assisted alignment and cryogenic temperature mechanical properties. Journal of Colloid and Interface Science 2018; 517:40–51. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.087.

[150] Jelmy EJ, Lakshmanan M, Kothurkar NK. Microwave absorbing behavior of glass fiber reinforced MWCNT-PANi/epoxy composite laminates. Materials Today: Proceedings 2020; 26:36–43. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.203.

[151] Xu J, Yao P, Jiang Z, Liu H, Li X, Liu L, et al. Preparation, morphology, and properties of conducting polyaniline-grafted multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites. J of Applied Polymer Sci 2012;125. https://doi.org/10.1002/app.35677.

[152] Rahman MM, Zainuddin S, Hosur MV, Malone JE, Salam MBA, Kumar A, et al. Improvements in mechanical and thermo-mechanical properties of e-glass/epoxy composites using amino functionalized MWCNTs. Composite Structures 2012; 94:2397–406. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.03.014.

[153] Depaifve S, Hermans S, Ruch D, Laachachi A. Combination of micro-computed X-ray tomography and electronic microscopy to understand the influence of graphene nanoplatelets on the thermal conductivity of epoxy composites. Thermochimica Acta 2020; 691:178712. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178712.

[154] Tareq MS, Jony B, Zainuddin S, Al Ahsan M, Hosur MV. Fatigue analysis and fracture toughness of graphene reinforced carbon fibre polymer composites. Fatigue Fract Eng Mat Struct 2021; 44:461–74. https://doi.org/10.1111/ffe.13371.

[155] Thakur RK, Singh KK. Evaluation of drilling characteristics to explore the effect of graphene nanoplatelets on glass fiber reinforced polymer composite. Measurement 2023; 219:113233. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2023.113233.

[156] Han W, Zhou J, Shi Q. Research progress on enhancement mechanism and mechanical properties of FRP composites reinforced with graphene and carbon nanotubes. Alexandria Engineering Journal 2023; 64:541–79. https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.09.019.

[157] Liao X, Manapaya A, George M, Selvaraj R. Characterization of material, mechanical, static bending and vibration properties of glass fiber composite panels reinforced with graphene

nanofillers. Journal of Manufacturing Processes 2023; 99:392–404. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.05.028.

[158] Sen B, Fulmali AO, Gupta K BNVSG, Prusty RK, Ray BC. A study of the effect of carbon nanotube/nanoclay binary nanoparticle reinforcement on glass fibre/epoxy composites. Materials Today: Proceedings 2020; 26:2026–31. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.440.

[159] Hosur M, Mahdi TH, Islam ME, Jeelani S. Mechanical and viscoelastic properties of epoxy nanocomposites reinforced with carbon nanotubes, nanoclay, and binary nanoparticles. Journal of Reinforced Plastics and Composites 2017; 36:667–84. https://doi.org/10.1177/0731684417691365.

[160] Ranjith CB, Vasudevan A. Enhancement on flexural strength of glass fiber composite addition of nano clay and (Mwcnt) using novel C shaped spiral tube position by vacuum bag molding process. Materials Today: Proceedings 2022; 69:1223–8. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.274.

[161] Wang Q, Chen S, Zeng S, Chen P, Xu Y, Nie W, et al. Tunable mechanical properties of glass fiber/epoxy composites by incorporating bioinspired montmorillonite–carbon nanotube/epoxy interface layer around the fiber. Composites Part B: Engineering 2022; 242:110092. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110092.

[162] Arkema launches Nanostrength for advanced composite materials. Additives for Polymers 2005; 2005:3. https://doi.org/10.1016/S0306-3747(05)70387-0.

[163] Denneulin S, Viot P, Léonardi F, Léonardi J-L. The influence of acrylate triblock copolymer embedded in matrix on composite structures' responses to low-velocity impacts. Composite Structures 2012; 94:1471–81. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2011.11.021.

[164] Ramakrishnan KR, Guérard S, Viot P, Shankar K. Effect of block copolymer nano-reinforcements on the low velocity impact response of sandwich structures. Composite Structures 2014 ;110 :174–82. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.12.001.

[165] Matadi Boumbimba R, Viot P, Froustey C, Léonardi F, Gerard P, Inoubli R. Comportement à l'impact des composites fibres de verre/Epoxy modifiée copolymères à blocs. In : Mécanique AF de, editor. CFM 2013 - 21ème Congrès Français de Mécanique, Bordeaux, France : AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc - 92400 Courbevoie ; 2013.

[166] Matadi Boumbimba R, Froustey C, Viot P, Olive JM, Léonardi F, Gerard P, et al. Preparation and mechanical characterisation of laminate composites made of glass fibre/epoxy resin filled with tri bloc copolymers. Composite Structures 2014; 116:414–22. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.05.028.

[167] Bashar MT, Sundararaj U, Mertiny P. Mode-I interlaminar fracture behaviour of nanoparticle modified epoxy/basalt fibre-reinforced laminates. Polymer Testing 2013; 32:402–12. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.10.012.

[168] Van Velthem P, Ballout W, Daoust D, Sclavons M, Cordenier F, Henry E, et al. Influence of thermoplastic diffusion on morphology gradient and on delamination toughness of RTM-manufactured composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2015; 72:175–83. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.02.012.

[169] Bhudolia SK, Perrotey P, Joshi SC. Mode I fracture toughness and fractographic investigation of carbon fibre composites with liquid Methylmethacrylate thermoplastic matrix. Composites Part B: Engineering 2018; 134:246–53. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.09.057.

[170] Bhudolia SK, Joshi SC. Low-velocity impact response of carbon fibre composites with novel liquid Methylmethacrylate thermoplastic matrix. Composite Structures 2018; 203:696–708. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.07.066.

[171] Klingler A, Bajpai A, Wetzel B. The effect of block copolymer and core-shell rubber hybrid toughening on morphology and fracture of epoxy-based fibre reinforced composites. Engineering Fracture Mechanics 2018; 203:81–101. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.06.044.

[172] Bernardo V, Martin-de Leon J, Laguna-Gutierrez E, Catelani T, Pinto J, Athanassiou A, et al. Understanding the role of MAM molecular weight in the production of PMMA/MAM nanocellular

polymers. Polymer 2018 ;153 :262–70. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.022.

[173] Bernardo V, Martin-de Leon J, Pinto J, Catelani T, Athanassiou A, Rodriguez-Perez MA. Low-density PMMA/MAM nanocellular polymers using low MAM contents: Production and characterization. Polymer 2019; 163:115–24. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.057.

[174] Lucibella M. Robert Hooke (1635-1703). Reflets phys 2014 :24–5. https://doi.org/10.1051/refdp/201440024.

[175] Trzepieciński T, Ryzińska G, Gromada M, Biglar M. 3D microstructure-based modelling of the deformation behaviour of ceramic matrix composites. Journal of the European Ceramic Society 2018; 38:2911–9. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.038.

[176] Lévesque M. Homogénéisation analytique n.d.

[177] Nemat-Nasser S, Hori M. Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials. Elsevier Science; 1999.

[178] Hori M, Nemat-Nasser S. On two micromechanics theories for determining micro–macro relations in heterogeneous solids. Mechanics of Materials 1999; 31:667–82. https://doi.org/10.1016/S0167-6636(99)00020-4.

[179] Eshelby JD. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. Proceedings of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences 1957;241:376–96. https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0133.

[180] Mori T, Tanaka K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. Acta Metallurgica 1973; 21:571–4. https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90064-3.

[181] Digimat MF User's Guide-2021.3 2021:409.

[182] Chung DH, Buessem WR. The Voigt-Reuss-Hill Approximation and Elastic Moduli of Polycrystalline MgO, CaF2, β-ZnS, ZnSe, and CdTe. Journal of Applied Physics 1967; 38:2535–40. https://doi.org/10.1063/1.1709944.

[183] Hashin Z, Shtrikman S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 1963; 11:127–40. https://doi.org/10.1016/0022-5096(63)90060-7.

[184] Benveniste Y. A new approach to the application of Mori-Tanaka's theory in composite materials. Mechanics of Materials 1987; 6:147–57. https://doi.org/10.1016/0167-6636(87)90005-6.

[185] Drapier S. Méthodes de Changement d'Échelle n.d.

[186] Hassani B, Hinton E. A review of homogenization and topology optimization I—homogenization theory for media with periodic structure. Computers & Structures 1998; 69:707–17. https://doi.org/10.1016/S0045-7949(98)00131-X.

[187] Yu W. A unified theory for constitutive modeling of composites. J Mech Mater Struct 2016; 11:379–411. https://doi.org/10.2140/jomms.2016.11.379.

[188] Yu W. Structure genome: a revolutionary multiscale approach to bridging materials genome and structural analysis 2017.

[189] Hashin Z, Rosen BW. The Elastic Moduli of Fiber-Reinforced Materials. Journal of Applied Mechanics 1964; 31:223–32. https://doi.org/10.1115/1.3629590.

[190] Ishikawa T, Chou T-W. One-dimensional micromechanical analysis of woven fabric composites. AIAA Journal 1983; 21:1714–21. https://doi.org/10.2514/3.8314.

[191] Arabi F, Gracia A, Deletage J-Y, Fremont H. Vibration test and simulation of printed circuit board. 2018 19th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE), Toulouse: IEEE; 2018, p. 1–7. https://doi.org/10.1109/EuroSimE.2018.8369909.

[192] Sewnath K, Drosopoulos G, Adali S. Buckling of woven fibre and graphene platelet reinforced nanocomposite laminates. Structures 2023; 56:104893. https://doi.org/10.1016/j.istruc.2023.104893.

[193] Shafiei E, Zhang X. Enhancing performance of hybrid carbon/glass textile-reinforced composites: Theoretical prediction and experimental characterization. Thin-Walled Structures 2024; 195:111375. https://doi.org/10.1016/j.tws.2023.111375.

[194] Liang B, Boisse P. A review of numerical analyses and experimental characterization methods for forming of textile reinforcements. Chinese Journal of Aeronautics 2021; 34:143–63. https://doi.org/10.1016/j.cja.2020.09.027.

[195] Döbrich O, Gereke T, Cherif C. Modeling the mechanical properties of textile-reinforced composites with a near micro-scale approach. Composite Structures 2016; 135:1–7. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.09.010.

[196] Wang D, Naouar N, Vidal-Salle E, Boisse P. Longitudinal compression and Poisson ratio of fiber yarns in meso-scale finite element modeling of composite reinforcements. Composites Part B: Engineering 2018; 141:9–19. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.042.

[197] Liu C, Xie J, Sun Y, Chen L. Micro-scale modeling of textile composites based on the virtual fiber embedded models. Composite Structures 2019; 230:111552. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111552.

[198] Boisse P, Hamila N, Madeo A. The difficulties in modeling the mechanical behavior of textile composite reinforcements with standard continuum mechanics of Cauchy. Some possible remedies. International Journal of Solids and Structures 2018; 154:55–65. https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.12.019.

[199] Liu X, Rouf K, Peng B, Yu W. Two-step homogenization of textile composites using mechanics of structure genome. Composite Structures 2017; 171:252–62. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.03.029.

[200] Digimat Getting Started Guide-2021.3 2021:46.

[201] Digimat FE User's Guide-2021.3 2021:227.

[202] Trzepieciński T, Ryzińska G, Biglar M, Gromada M. Modelling of multilayer actuator layers by homogenisation technique using Digimat software. Ceramics International 2017; 43:3259–66. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.157.

[203] Elmasry A, Azoti W, Elmarakbi M, Elmarakbi A. Interaction modelling of the thermomechanical behaviour of spatially-oriented graphene platelets (GPLs) reinforced polymer matrix. International Journal of Solids and Structures 2021; 232:111183. https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2021.111183.

[204] Micota D, Isaincu A, Marsavina L. Micromechanical modeling of glass fiber reinforced plastic material. Materials Today: Proceedings 2021; 45:4330–6. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.919.

[205] Shabaze M, Sahoo PK, Guptha VLJ. Multiscale material modelling and analysis of carbon fiber/MWCNT/epoxy composites to predict effective elastic constants. Materials Today: Proceedings 2019; 19:521–7. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.647.

[206] Szabo A, Negru R, Coşa A-V, Marşavina L, Şerban D-A. Multi-scale modelling of woven carbon fibre reinforced epoxy. Materials Today: Proceedings 2021; 45:4298–303. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.780.

[207] Kinvi-Dossou G, Bonfoh N, Matadi Boumbimba R, Koutsawa Y, Lachaud F, Nyoungue A, et al. A mesoscale modelling approach of glass fibre/Elium acrylic woven laminates for low velocity impact simulation. Composite Structures 2020; 252:112671. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112671.

[208] Herano SF, Mohite PM, Upadhyay CS. Finite element modeling of low velocity impact induced damage analysis on fiber reinforced polymeric composite structures 2020;8.

[209] Shao JR, Liu N, Zheng ZJ. A modified progressive damage model for simulating low-velocity impact of composite laminates. Advances in Mechanical Engineering 2022; 14:168781322210959. https://doi.org/10.1177/16878132221095948.

[210] Kinvi-Dossou G, Matadi Boumbimba R, Bonfoh N, Koutsawa Y, Eccli D, Gerard P. A numerical homogenization of E-glass/acrylic woven composite laminates: Application to low velocity impact. Composite Structures 2018; 200:540–54. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.05.137.

[211] Hashin Z. Failure Criteria for Unidirectional Fiber Composites. Journal of Applied Mechanics 1980; 47:329–34. https://doi.org/10.1115/1.3153664.

[212] Schwab M, Todt M, Wolfahrt M, Pettermann HE. Failure mechanism based modelling of impact on fabric reinforced composite laminates based on shell elements. Composites Science and Technology 2016; 128:131–7. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.025.

[213] Lou X, Cai H, Yu P, Jiao F, Han X. Failure analysis of composite laminate under low-velocity impact based on micromechanics of failure. Composite Structures 2017; 163:238–47. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.12.030.

[214] Li CF, Hu N, Yin YJ, Sekine H, Fukunaga H. Low-velocity impact-induced damage of continuous fiber-reinforced composite laminates. Part I. An FEM numerical model. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2002; 33:1055–62. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00081-7.

[215] Benzeggagh ML, Kenane M. Measurement of mixed-mode delamination fracture toughness of unidirectional glass/epoxy composites with mixed-mode bending apparatus. Composites Science and Technology 1996; 56:439–49. https://doi.org/10.1016/0266-3538(96)00005-X.

[216] Shi Y, Soutis C. Modelling low velocity impact induced damage in composite laminates. Mech Adv Mater Mod Process 2017; 3:14. https://doi.org/10.1186/s40759-017-0029-x.

[217] Lemanle Sanga RP, Garnier C, Pantalé O. Finite Element Simulation of Low Velocity Impact Damage on an Aeronautical Carbon Composite Structure. Appl Compos Mater 2016; 23:1195–208. https://doi.org/10.1007/s10443-016-9508-1.

[218] Larbi Chaht F, Mokhtari M, Benzaama H. Using a Hashin Criteria to predict the Damage of composite notched plate under traction and torsion behavior. Frattura Ed Integrità Strutturale 2019 ;13 :331–41. https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.50.28.

[219] Madhukar MS, Drzal LT. Fiber-Matrix Adhesion and Its Effect on Composite Mechanical Properties: II. Longitudinal (0°) and Transverse (90°) Tensile and Flexure Behavior of Graphite/Epoxy Composites. Journal of Composite Materials 1991; 25:958–91. https://doi.org/10.1177/002199839102500802.

[220] Résines Elium® pour composites n.d. https://www.arkema.com/global/fr/products/product-finder/product-range/incubator/elium_resins/ (accessed April 6, 2022).

[221] Boumbimba RM. Nanostructuraction et comportement dynamique des polymères et composites. Thesis. Université de Lorraine, 2019.

[222] Matadi Boumbimba R. Élaboration, caractérisation et étude du comportement mécanique des nanocomposites polymères-argiles. These de doctorat. Strasbourg, 2009.

[223] Graphistrength® multiwall carbon nanotubes - Arkema Group n.d. https://www.arkema.com/global/en/products/product-finder/product-range/incubator/graphistrength/ (accessed April 7, 2022).

[224] Bel S. Analyse et simulation de la mise en forme des renforts de composites NCF. These de doctorat. Lyon, INSA, 2011.

[225] Zhijie JIA, Zhengyuan WANG, Cailu XU, Ji LIANG, Bingqing WEI, Dehai WU, et al. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. Materials Science and Engineering A, Structural Materials Properties, Microstructure and Processing 1999;271:395–400.

[226] Basheer BV, George JJ, Siengchin S, Parameswaranpillai J. Polymer grafted carbon nanotubes—Synthesis, properties, and applications: A review. Nano-Structures & Nano-Objects 2020; 22:100429. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100429.

[227] Kim Y, White JL. Formation of polymer nanocomposites with various organoclays 2005.

https://doi.org/10.1002/APP.21581.

[228] Vo VS, Nguyen V-H, Mahouche-Chergui S, Carbonnier B, Naili S. Estimation of effective elastic properties of polymer/clay nanocomposites: A parametric study. Composites Part B: Engineering 2018; 152:139–50. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.06.018.

[229] Šebenik G, Huskić M, Vengust D, Žigon M. Properties of epoxy and unsaturated polyester nanocomposites with polycation modified montmorillonites. Applied Clay Science 2015;109–110:143–50. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.004.

[230] Notario B, Pinto J, Rodriguez-Perez MA. Nanoporous polymeric materials: A new class of materials with enhanced properties. Progress in Materials Science 2016;78–79:93–139. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.002.

[231] Arkema offers new Graphistrength masterbatches. Additives for Polymers 2010; 2010:5. https://doi.org/10.1016/S0306-3747(10)70061-0.

[232] Mcandrew T, Laurent P, Havel M, Roger C. Arkema Graphistrength Multi-Walled Carbon Nanotubes, 2008.

[233] Coppey N, Noé L, Monthioux M, Caussat B. Decorated carbon nanotubes by silicon deposition in fluidized bed for Li-ion battery anodes. Chemical Engineering Research and Design 2013; 91:2491–6. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.01.002.

[234] Piao Y, Tondare VN, Davis CS, Gorham JM, Petersen EJ, Gilman JW, et al. Comparative study of multiwall carbon nanotube nanocomposites by Raman, SEM, and XPS measurement techniques. Composites Science and Technology 2021; 208:108753. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108753.

[235] Krause B, Mende M, Pötschke P, Petzold G. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. Carbon 2010; 48:2746–54. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.002.

[236] Leonavičius D, Pundienė I, Girskas G, Pranckevičienė J, Kligys M, Kairytė A. The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes. Construction and Building Materials 2018; 189:947–54. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.082.

[237] Verge P, Benali S, Bonnaud L, Minoia A, Mainil M, Lazzaroni R, et al. Unpredictable dispersion states of MWNTs in HDPE: A comparative and comprehensive study. European Polymer Journal 2012; 48:677–83. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.01.002.

[238] Kouassi AYE, Matadi Boumbimba R, Sangaré MK, Koutsawa Y, Benelfellah A, Demais V. Dispersion and morphology analysis of PMMA/organoclay nanocomposites using the Ripley functions and determination of effective elastic properties. Composite Structures 2023 :116881. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2023.116881.

[239] Kpobie W. Modélisation 3D d'assemblages flip chip pour la fiabilisation des composants électroniques à haute valeur ajoutée de la famille "'More than Moore'" n.d. :276.

[240] Lévesque M. Notions élémentaires sur les tenseurs n.d. :95.

[241] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. Journal of Materials Research 1993; 8:1185–9.

[242] Yasmin A, Abot JL, Daniel IM. Processing of Clay/Epoxy Nanocomposites with A Three-Roll Mill Machine. MRS Online Proceedings Library 2003; 740:37. https://doi.org/10.1557/PROC-740-I3.7.

[243] Zabihi O, Ahmadi M, Nikafshar S, Chandrakumar Preyeswary K, Naebe M. A technical review on epoxy-clay nanocomposites: Structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites. Composites Part B: Engineering 2018; 135:1–24. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.09.066.

[244] Siot A, Longuet C, Léger R, Otazaghine B, Ienny P, Caro-Bretelle A-S, et al. Correlation between process and silica dispersion/distribution into composite: Impact on mechanical properties and

Weibull statistical analysis. Polymer Testing 2018; 70:92–101. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.06.007.

[245] Azeez AA, Rhee KY, Park SJ, Hui D. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. Composites Part B: Engineering 2013; 45:308–20. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.012.

[246] Forcellese A, Simoncini M, Vita A, Giovannelli A, Leonardi L. Performance analysis of MWCNT/Epoxy composites produced by CRTM. Journal of Materials Processing Technology 2020; 286:116839. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116839.

[247] McAndrew TP, Havel M, Korzhenko A, Delprat P. Composites with Multi-Walled Carbon Nanotubes 2013;1.

[248] Meszaros L, Gali IM, Czigany T, Czvikovszky T. Effect of nanotube content on mechanical properties of basalt fibre reinforced polyamide 6. Plastics, Rubber and Composites 2011;40:289–93. https://doi.org/10.1179/1743289810Y.0000000015.

[249] Gaurav A, Singh KK. Effect of pristine MWCNTs on the fatigue life of GFRP laminates-an experimental and statistical evaluation. Composites Part B: Engineering 2019; 172:83–96. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.069.

[250] Ganesh Gupta K BNVS, Yadav A, Hiremath MM, Prusty RK, Ray BC. Enhancement of mechanical properties of glass fiber reinforced vinyl ester composites by embedding multi-walled carbon nanotubes through solution processing technique. Materials Today: Proceedings 2020; 27:1045–50. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.391.

[251] Gilat A, Goldberg RK, Roberts GD. Experimental study of strain-rate-dependent behavior of carbon/epoxy composite. Composites Science and Technology 2002 ;62 :1469–76. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00100-8.

[252] Guinet M. Première détermination de la constante de Boltzmann par une méthode optique. These de doctorat. Paris 13, 2006.

[253] Fanari F, Iacob C, Carboni G, Desogus F, Grosso M, Wilhelm M. Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) investigation of molecular relaxations in durum wheat dough at low temperatures and their relationship with rheological properties. LWT 2022 ;161 :113345. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113345.

[254] Gallot-Lavallee O, Gonon P. Caractérisation des polymères par spectroscopie diélectrique. Plastiques et composites 2016. https://doi.org/10.51257/a-v1-am3141.

[255] Teyssèdre G, Lacabanne C. Analyse dynamique électrique. Techniques de l'Ingénieur 1996. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-de-surface-et-de-materiaux-42383210/caracterisation-des-polymeres-par-analyse-thermique-p3770/analyse-dynamique-electrique-p3770niv10004.html (accessed October 26, 2023).

[256] McLachlan DS, Sauti G. The AC and DC Conductivity of Nanocomposites. Journal of Nanomaterials 2007; 2007:1–9. https://doi.org/10.1155/2007/30389.

[257] Azoti WL, Elmarakbi A. Multiscale modelling of graphene platelets-based nanocomposite materials. Composite Structures 2017 ;168 :313–21. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.02.022.

[258] Jagath Narayana K, Burela RG. Multi-scale modeling and simulation of natural fiber reinforced composites (Bio-composites). J Phys: Conf Ser 2019; 1240:012103. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1240/1/012103.

[259] Nakka R, Harursampath D, Pathan M, Ponnusami SA. A computationally efficient approach for generating RVEs of various inclusion/fibre shapes. Composite Structures 2022 ;291 :115560. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115560.

[260] Ferreira T, Rasband W. ImageJ User Guide 2012 :198.

[261] Gautier MK, Ginsberg SD. A method for quantification of vesicular compartments within cells

using 3D reconstructed confocal z-stacks: Comparison of ImageJ and Imaris to count early endosomes within basal forebrain cholinergic neurons. Journal of Neuroscience Methods 2021; 350:109038. https://doi.org/10.1016/j.jneumeth.2020.109038.

[262] Amandine V, Cédric M, Sergio M, Patricia D. An ImageJ tool for simplified post-treatment of TEM phase contrast images (SPCI). Micron 2019; 121:90–8. https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.01.006.

[263] Hattori A, Ohta E, Nagai M, Iwabuchi K, Okano H. A new approach to analysis of intracellular proteins and subcellular localization using cellprofiler and imageJ in combination. Methods 2021: S1046202321001110. https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.019.

[264] Thilagashanthi T, Gunasekaran K, Satyanarayanan KS. Microstructural pore analysis using SEM and ImageJ on the absorption of treated coconut shell aggregate. Journal of Cleaner Production 2021; 324:129217. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129217.

[265] Igathinathane C, Pordesimo LO, Columbus EP, Batchelor WD, Methuku SR. Shape identification and particles size distribution from basic shape parameters using ImageJ. Computers and Electronics in Agriculture 2008; 63:168–82. https://doi.org/10.1016/j.compag.2008.02.007.

[266] Ripley BD. The second-order analysis of stationary point processes. Journal of Applied Probability 1976 ;13 :255–66. https://doi.org/10.2307/3212829.

[267] Goreaud F. Apports de l'analyse de la structure spatiale en foret temperee a l'etude et la modelisation des peuplements complexes. Thesis. Paris, ENGREF, 2000.

[268] Ngo Bieng MA. Construction de modèles de structure spatiale permettant de simuler des peuplements virtuels réalistes. Application aux peuplements mélanges chêne sessile - pin sylvestre de la région centre. 'Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts (ENGREF), 2007.

[269] Chessel D. L'échantillonnage d'une population d'individus dénombrables n.d.

[270] Cucherat X, Demuynck S. Les plans d'échantillonnage et les techniques de prélèvements des mollusques continentaux 2008.

[271] Blanc L, Chessel D, Doledec S. Etude de la stabilité temporelle des structures spatiales par analyses d'une série de tableaux de relevés faunistiques totalement appariés. Bull Fr Pêche Piscic 1998 :1–21. https://doi.org/10.1051/kmae:1998049.

[272] Clark PJ, Evans FC. Distance to Nearest Neighbor as a Measure of Spatial Relationships in Populations. Ecology 1954 ;35 :445–53. https://doi.org/10.2307/1931034.

[273] Méliot P-L. Convergence de mesures, processus de Poisson et processus de Lévy n.d.

[274] Fellous A, Granara J. Une caracterisation de processus de Poisson. Z Wahrscheinlichkeitstheorie verw Gebiete 1977; 39:71–9. https://doi.org/10.1007/BF01844874.

[275] Marcon E, Puech F. Generalizing Ripley's K function to inhomogeneous populations 2009.

[276] Lefort V, Gregoire D, Solano LBR, Grassl P, Pijaudier-Cabot G. Analyse spatiale du processus de localisation `a l'aide des fonctions de Ripley 2013 :6.

[277] Lagache T, Lang G, Sauvonnet N, Olivo-Marin J-C. Analysis of the Spatial Organization of Molecules with Robust Statistics. PLoS ONE 2013;8: e80914. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080914.

[278] Besag J, Diggle PJ. Simple Monte Carlo Tests for Spatial Pattern. Journal of the Royal Statistical Society Series C (Applied Statistics) 1977; 26:327–33. https://doi.org/10.2307/2346974.

[279] Zhang J, Leiderman K, Pfeiffer JR, Wilson BS, Oliver JM, Steinberg SL. Characterizing the topography of membrane receptors and signaling molecules from spatial patterns obtained using nanometer-scale electron-dense probes and electron microscopy. Micron 2006; 37:14–34. https://doi.org/10.1016/j.micron.2005.03.014.

[280] Bolibok L. Limitations of Ripley's K(t) function use in the analysis of spatial patterns of tree stands with heterogeneous structure 2008:14.

[281] Young TJ, Monclus MA, Burnett TL, Broughton WR, Ogin SL, Smith PA. The use of the PeakForce$^{TM\$}$ quantitative nanomechanical mapping AFM-based method for high-resolution Young's modulus measurement of polymers. Measurement Science and Technology 2011; 22:125703. https://doi.org/10.1088/0957-0233/22/12/125703.

[282] Monti A, El Mahi A, Jendli Z, Guillaumat L. Mechanical behaviour and damage mechanisms analysis of a flax-fibre reinforced composite by acoustic emission. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2016; 90:100–10. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.07.002.

[283] Shah Mohammadi M, Komeili M, Phillion AB, Milani AS. Toward better understanding of the effect of fiber distribution on effective elastic properties of unidirectional composite yarns. Computers & Structures 2016; 163:29–40. https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2015.10.002.

[284] Wang J, Zhou H, Liu Z, Peng X, Zhou H. Statistical modelling of tensile properties of natural fiber yarns considering probability distributions of fiber crimping and effective yarn elastic modulus. Composites Science and Technology 2022; 218:109142. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109142.

[285] Wang H, Wang Z. Quantification of effects of stochastic feature parameters of yarn on elastic properties of plain-weave composite. Part 1: Theoretical modeling. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2015; 78:84–94. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.07.022.

[286] Xu K, Qian X. Analytical prediction of the elastic properties of 3D braided composites based on a new multiunit cell model with consideration of yarn distortion. Mechanics of Materials 2016; 92:139–54. https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2015.09.007.

[287] Zhang X, Zhang S, Jia Y, Liu C, Gao X, Wang F, et al. A parameterized and automated modelling method for 3D orthogonal woven composite RVEs considering yarn geometry variations. Composite Structures 2023; 305:116496. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.116496.

[288] Hollister SJ, Kikuchi N. A comparison of homogenization and standard mechanics analyses for periodic porous composites. Computational Mechanics 1992; 10:73–95. https://doi.org/10.1007/BF00369853.

[289] Choi S, Sankar BV. Micromechanical Analysis of Composite Laminates at Cryogenic Temperatures. Journal of Composite Materials 2006; 40:1077–91. https://doi.org/10.1177/0021998305057365.

[290] Tarasovs S, Aniskevich A. Influence of the formation of clusters on the effective elastic properties of platelet reinforced polymers. Mechanics of Materials 2022; 167:104247. https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2022.104247.

[291] Elmarakbi A, Azoti W, Serry M. Multiscale modelling of hybrid glass fibres reinforced graphene platelets polyamide PA6 matrix composites for crashworthiness applications. Applied Materials Today 2017 ;6 :1–8. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.11.003.

[292] Rokbi M. Etude du comportement mécanique du stratifie polyester-fibre de verre. These de doctorat. Universite Ferhat Abbas – Setif, 2012.

[293] Kouassi AYE, Matadi Boumbimba R, Sangaré MK. Effect of the Nanostrength® M53 on Elastic Properties of Glass Fiber Reinforced Acrylic Thermoplastic Resin. In: Azari Z, El Had K, Ait Ali ME, El Mahi A, Chaari F, Haddar M, editors. Advances in Applied Mechanics, Cham: Springer Nature Switzerland; 2024, p. 1–15.

[294] Kouassi AYE, Sangaré MK, Matadi Boumbimba R, Koumba N, Gerard P. Experimental and multiscale investigation of the elastic and impact properties of glass fibers/Elium acrylic modified nanoparticles laminate composites. Materials Letters 2024; 354:135369. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135369.

[295] D30 Committee. Test Method for Measuring the Damage Resistance of a Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composite to a Drop-Weight Impact Event. ASTM International; n.d. https://doi.org/10.1520/D7136_D7136M-12.

[296] Shi Y, Pinna C, Soutis C. Modelling impact damage in composite laminates: A simulation of intra-

and inter-laminar cracking. Composite Structures 2014; 114:10–9. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.03.052.

[297] Rittel D, Dorogoy A. Impact of thick PMMA plates by long projectiles at low velocities. Part I: Effect of head's shape. Mechanics of Materials 2014; 70:41–52. https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.11.010.

[298] Forquin P, Nasraoui M, Rusinek A, Siad L. Experimental study of the confined behaviour of PMMA under quasi-static and dynamic loadings. International Journal of Impact Engineering 2012;40–41:46–57. https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2011.09.007.

[299] Pearson RA, Yee AF. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies: Part 3 The effect of cross-link density. J Mater Sci 1989; 24:2571–80. https://doi.org/10.1007/BF01174528.

[300] Gómez-del Río T, Salazar A, Pearson RA, Rodríguez J. Fracture behaviour of epoxy nanocomposites modified with triblock copolymers and carbon nanotubes. Composites Part B: Engineering 2016; 87:343–9. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.085.

[301] Reis PNB, Ferreira JAM, Zhang ZY, Benameur T, Richardson MOW. Impact response of Kevlar composites with nanoclay enhanced epoxy matrix. Composites Part B: Engineering 2013; 46:7–14. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.10.028.

[302] Nurazzi NM, Sabaruddin FA, Harussani MM, Kamarudin SH, Rayung M, Asyraf MRM, et al. Mechanical Performance and Applications of CNTs Reinforced Polymer Composites—A Review. Nanomaterials 2021; 11:2186. https://doi.org/10.3390/nano11092186.

[303] Abaqus Unified FEA - SIMULIA™ par Dassault Systèmes® n.d. https://www.3ds.com/fr/produits-et-services/simulia/produits/abaqus/ (accessed October 9, 2023).

[304] Abaqus CAE - Finite element modeling, visualization, and process automation n.d. https://www.3ds.com/products-services/simulia/products/abaqus/abaquscae/ (accessed October 9, 2023).

[305] Jagtap KR, Ghorpade SY, Lal A, Singh BN. Finite Element Simulation of Low Velocity Impact Damage in Composite Laminates. Materials Today: Proceedings 2017; 4:2464–9. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.098.

[306] Feng D, Aymerich F. Finite element modelling of damage induced by low-velocity impact on composite laminates. Composite Structures 2014; 108:161–71. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.09.004.

[307] Johnson AF. Modelling fabric reinforced composites under impact loads. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2001; 32:1197–206. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00186-X.

[308] Pinho ST, Robinson P, Iannucci L. Fracture toughness of the tensile and compressive fibre failure modes in laminated composites. Composites Science and Technology 2006; 66:2069–79. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.12.023.