



HAL
open science

Renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules

Alexandre Vivet

► **To cite this version:**

Alexandre Vivet. Renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Caen, 2012. tel-00778185

HAL Id: tel-00778185

<https://theses.hal.science/tel-00778185>

Submitted on 18 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE de CAEN BASSE-NORMANDIE

Habilitation à Diriger les recherches

présentée par

Alexandre VIVET

soutenue le 15 juin 2012

Renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules

MEMBRES du JURY

| | | | |
|-------------------------------|--|-------------------------|----------------------|
| M. Alain Campbell | Professeur des Universités | Université de Caen | <i>directeur HDR</i> |
| M. Jun Chen | Professeur des Universités | Université de Caen | <i>examineur</i> |
| M. Jacques Lamon | Directeurs de Recherche CNRS | ENS Cachan | <i>rapporteur</i> |
| M. Christian LExcellent | Professeur des Universités | ENSMM Besançon | <i>président</i> |
| M. Rachid Makhloufi | Professeur des Universités Attaché Scientifique de l'Ambassade de France à Bratislava | Université de Caen | <i>examineur</i> |
| M ^{me} Odile Stephan | Professeur des Universités | Université de Paris Sud | <i>examineur</i> |
| M. Alain Thionnet | Professeur des Universités | Université de Bourgogne | <i>rapporteur</i> |

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 - DISPERSION EFFECTIVE DE NANO-PARTICULES DANS UNE MATRICE | |
| POLYMERE ET INTERACTIONS DISPERSION/PROPRIETES | 5 |
| 1 INTRODUCTION | 7 |
| 1.1 CONTEXTE | 7 |
| 1.2 PUBLICATIONS ASSOCIEES | 7 |
| 1.3 PROBLEMATIQUE | 7 |
| 2 PREPARATION DES ECHANTILLONS | 9 |
| 2.1 MATRICE POLYPROPYLENE | 9 |
| 2.2 CARBONATE DE CALCIUM CaCO_3 | 9 |
| 2.3 MISE EN FORME | 12 |
| 3 DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE POUR DETERMINER LA DISTRIBUTION EN TAILLE | 14 |
| 3.1 IMAGERIE | 14 |
| 3.2 TRAITEMENT D'IMAGE | 16 |
| 3.3 ANALYSE STATISTIQUE | 16 |
| 3.3.1 <i>Diamètre équivalent des particules élémentaires</i> | 16 |
| 3.3.2 <i>Distribution en taille</i> | 17 |
| 3.3.3 <i>Taux d'agglomération</i> | 18 |
| 3.3.4 <i>Distance interparticulaire</i> | 18 |
| 4 DISPERSION EFFECTIVE | 19 |
| 4.1 DIAMETRE MEDIAN | 19 |
| 4.2 TAUX D'AGGLOMERATION | 21 |
| 4.3 ASYMETRIE | 21 |
| 4.4 DISTANCE INTERPARTICULAIRE | 22 |
| 5 RELATIONS PROPRIETES-DISPERSION | 23 |
| 5.1 MODIFICATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE | 23 |
| 5.2 EFFET NUCLEANT DES PARTICULES | 28 |
| 5.3 PROPRIETES MECANIQUES EN TRACTION | 31 |
| 5.3.1 <i>Description des courbes de traction</i> | 31 |
| 5.3.2 <i>Module de Young</i> | 32 |
| 5.3.3 <i>Contrainte au seuil d'écoulement</i> | 34 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 6 | CONCLUSIONS | 39 |
| 7 | PERSPECTIVES | 40 |
| 8 | REFERENCES | 41 |
| <i>CHAPITRE 2 - ESTIMATION PAR HOMOGENEISATION PSEUDO-PERIODIQUE DES</i> | | |
| <i>COEFFICIENTS D'ELASTICITE D'UNE MATRICE POLYMERE RENFORCEE PAR DES</i> | | |
| <i>NANOTUBES DE CARBONE</i> | | |
| 1 | INTRODUCTION | 49 |
| 1.1 | CONTEXTE | 49 |
| 1.2 | PUBLICATIONS ASSOCIEES | 49 |
| 1.3 | PROBLEMATIQUE | 49 |
| 2 | CONSTRUCTION DE MOTIFS REPRESENTATIFS PAR UNE APPROCHE STOCHASTIQUE | 51 |
| 2.1 | METHODE DE GRILLE ET RAFFINEMENT LOCAL | 51 |
| 2.2 | PROPRIETES DES CONSTITUANTS | 53 |
| 2.3 | INTERSECTIONS ENTRE NTC | 53 |
| 3 | REPRESENTATIVITE DES VER | 54 |
| 3.1 | MODELE 3D VERSUS 2D | 54 |
| 3.2 | DIMENSIONS EFFECTIVES D'UN NTC | 55 |
| 3.3 | INTERFACES MATRICE/NTC | 56 |
| 4 | METHODE D'HOMOGENEISATION | 57 |
| 4.1 | TAILLE MINIMALE DES VER ET RESPECT DE L'ISOTROPIE DU MATERIAU HOMOGENEISE | 57 |
| 4.2 | PERFORMANCE DU CALCUL D'HOMOGENEISATION EN FONCTION DU MAILLAGE | 59 |
| 5 | CONSTRUCTION D'UNE BASE DE DONNEES | 60 |
| 6 | PREMIERS RESULTATS | 61 |
| 7 | VALIDITE DU MODELE | 62 |
| 7.1 | CONFRONTATION DE NOTRE MODELE AVEC LA LITTERATURE | 62 |
| 7.2 | TRACTION NUMERIQUE | 64 |
| 8 | CRITERES MORPHOLOGIQUES DU RESEAU DE NTC | 65 |
| 8.1 | LONGUEUR DES NTC | 65 |
| 8.2 | FONCTION DE DISTRIBUTION DES LONGUEURS | 67 |
| 8.3 | DIAMETRE DES NTC | 67 |
| 8.4 | PERCOLATION DU RESEAU DE NTC | 68 |
| 8.5 | INTERSECTIONS ENTRE NTC | 71 |

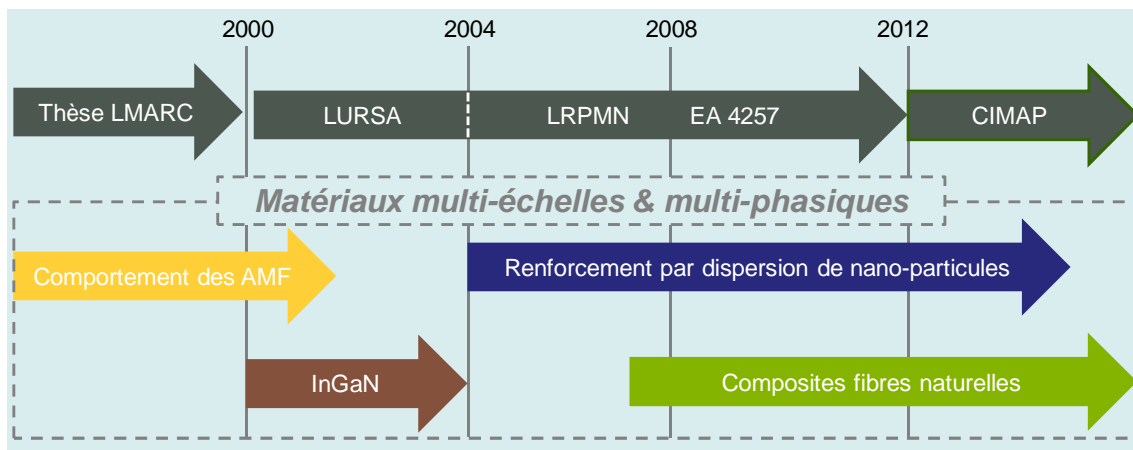
| | | |
|---|--|------------|
| 8.5.1 | <i>VER sans intersections et contacts entre NTC</i> | 71 |
| 8.5.2 | <i>Modifications des intersections entre NTC</i> | 72 |
| 9 | DECOHESION INTERFACIALE | 74 |
| 10 | INTERPHASE ENTRE LA MATRICE ET LES NTC | 75 |
| 10.1 | ETENDUE DE L'INTERPHASE | 75 |
| 10.2 | PROPRIETES DE L'INTERPHASE = MATRICE DEGRADEE | 76 |
| 10.3 | PROPRIETES DE L'INTERPHASE MOYENNEE ENTRE LA MATRICE ET LES NTC | 78 |
| 10.4 | PROPRIETES DE L'INTERPHASE INTERPOLEE ENTRE LA MATRICE ET LES NTC | 79 |
| 11 | CONCLUSIONS | 80 |
| 12 | PERSPECTIVES | 81 |
| 12.1 | CONFINEMENT DE LA MATRICE | 81 |
| 12.2 | INTERPHASE | 81 |
| 12.3 | DIFFUSION SCIENTIFIQUE | 82 |
| 13 | REFERENCES | 82 |
| CHAPITRE 3 - RENFORCEMENT DE COMPOSITES A BASE DE FIBRE DE CARBONE PAR | | |
| UN RESEAU DE NANOTUBES DE CARBONE | | |
| 1 | INTRODUCTION | 87 |
| 1.1 | CONTEXTE | 87 |
| 1.2 | PUBLICATIONS ASSOCIEES | 88 |
| 1.3 | PROBLEMATIQUE | 89 |
| 2 | DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE GREFFAGE DE NTC SUR DES FIBRES DE CARBONE | 91 |
| 2.1 | TRAITEMENT D'OXYDATION DES NANOTUBES | 91 |
| 2.2 | TRAITEMENT DE PREPARATION DES FIBRES | 94 |
| 2.2.1 | <i>Principe</i> | 94 |
| 2.2.2 | <i>Stabilité thermique des fibres de carbone</i> | 94 |
| 2.3 | GREFFAGE DES NTC SUR LES FIBRES DE CARBONE | 97 |
| 2.3.1 | <i>Procédés d'estérification</i> | 97 |
| 2.3.2 | <i>Résultats</i> | 98 |
| 2.3.3 | <i>Analyse</i> | 99 |
| 3 | TENUE A RUPTURE DE COMPOSITES RENFORCES PAR DES NTC | 100 |
| 3.1 | REALISATION D'EPROUVETTES MINI-COMPOSITES | 100 |
| 3.2 | RESULTATS EXPERIMENTAUX | 102 |
| 3.2.1 | <i>Dégradation des propriétés mécaniques durant le traitement de préparation</i> | 102 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.2.2 | <i>Amélioration de la tenue à rupture</i> | 102 |
| 3.3 | ROLES DES NTC DANS LE RENFORCEMENT ? | 105 |
| 4 | INFLUENCE DES RESEAUX DE NTC SUR LE TRANSFERT DE CHARGE ENTRE 2 FIBRES | |
| | DE CARBONE | 106 |
| 4.1 | INTRODUCTION | 106 |
| 4.2 | MODELE ELEMENTS FINIS | 108 |
| 4.2.1 | <i>Paramètres géométriques</i> | 108 |
| 4.2.2 | <i>Conditions aux limites et périodicité</i> | 108 |
| 4.2.3 | <i>Réseau de NTC</i> | 109 |
| 4.2.4 | <i>Maillage de la matrice et des fibres de carbone</i> | 111 |
| 4.2.5 | <i>Exemples de VER générés</i> | 111 |
| 4.2.6 | <i>Définitions des différents taux volumiques</i> | 112 |
| 4.2.7 | <i>Propriétés des matériaux</i> | 112 |
| 4.3 | METHODE D'ESTIMATION DE L'EFFICACITE DU TRANSFERT DE CHARGE | 113 |
| 4.4 | VALIDATION DE LA METHODE | 114 |
| 4.4.1 | <i>Matrice non renforcée</i> | 114 |
| 4.4.2 | <i>Sensibilité au maillage</i> | 115 |
| 4.5 | RESULTATS | 116 |
| 4.5.1 | <i>Taux de greffage de NTC</i> | 116 |
| 4.5.2 | <i>Morphologie du réseau</i> | 117 |
| 4.5.3 | <i>Action localisée autour de la rupture</i> | 117 |
| 4.5.4 | <i>Renforcement de la matrice</i> | 119 |
| 4.6 | COMPARAISON AVEC UNE MATRICE RENFORCEE HOMOGENEISEE | 119 |
| 4.6.1 | <i>Orientation aléatoire des NTC</i> | 119 |
| 4.6.2 | <i>Orientation préférentielle des NTC</i> | 120 |
| 5 | CONCLUSIONS | 123 |
| 6 | PERSPECTIVES | 124 |
| 6.1 | MÉTHODE DE GREFFAGE | 124 |
| 6.2 | COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES | 125 |
| 7 | REFERENCES | 126 |
| | CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 131 |
| | ANNEXE - CURRICULUM VITAE | |

Introduction

Depuis le début de ma thèse de doctorat en 1996 à Besançon, en passant par mon recrutement en 2000 par l'Université de Caen Basse-Normandie et jusqu'à aujourd'hui, j'ai eu l'honneur et le plaisir de participer à plusieurs programmes de recherche. J'ai choisi ces projets de recherche en fonction des opportunités qui se sont présentées à moi tout en essayant de suivre la même ligne directrice.

Ce fil conducteur est l'étude des interactions entre le procédé de mise en œuvre, la microstructure et les propriétés des matériaux, et avec une philosophie basée sur le travail en projet, la collaboration et l'interdisciplinarité. En effet, aujourd'hui les problèmes posés aux chercheurs s'intéressant au comportement des matériaux sont de plus en plus complexes : couplages multi-physiques, microstructure multi-échelle, niveau d'observation de plus en plus faible, phénomène de plus en plus fin ... Ils ne peuvent donc plus être abordés par une personne seule. L'alliance de plusieurs chercheurs issus de communautés scientifiques différentes est nécessaire. Leur complémentarité permet d'additionner les compétences et de croiser les points de vue.



J'ai ainsi construit progressivement un ensemble de savoirs et de compétences. Ce mémoire est pour moi l'occasion de faire un bilan de ces savoirs et de les exposer au jugement de mes pairs.

Avant de détailler mes activités de recherche, il me paraît important de souligner la complexité du métier d'enseignant-chercheur, tout du moins tel que je le vis au jour le jour

depuis mon recrutement à l'Université de Caen Basse-Normandie et ma nomination à l'IUT d'Alençon. Les missions de l'enseignant-chercheur moderne sont aujourd'hui multiples : enseignant une partie de la journée, chercheur durant l'autre partie, sans oublier les tâches administratives nombreuses et diverses (gestion administrative des formations, montage de dossier d'investissement en matériel ...), et les réponses à apporter aux besoins des industriels à travers les activités de prestations de services et de conseils ... Mais c'est cette complexité qui fait en même temps la richesse de ce métier.

De 1996 à 2000, à l'Université de Franche-Comté, j'ai préparé, sous la direction de Christian L'excellent, mon doctorat sur le comportement des alliages à mémoire de forme. L'objectif fut d'étudier la transition martensitique des alliages CuZnAl et CuAlBe sous chargement thermomécanique, avec des essais multi-axiaux sur des éprouvettes mono-cristallines et des observations optiques in-situ. Ces observations servirent ensuite de base à l'amélioration d'un modèle de comportement micro-macro. Cette période fut pour moi extrêmement riche et formatrice aussi bien professionnellement que personnellement.

A mon arrivée à l'IUT d'Alençon, la situation des enseignants-chercheurs attachés à cette composante de l'Université de Caen Basse-Normandie m'a incité à travailler avec Pierre Rutérana et Gérard Nouet du SIFCOM de Caen sur les problèmes de croissance des couches minces de nitrures InGaN, et notamment la formation de clusters riches en Indium. Nous avons pu remonter à la composition de ces clusters en couplant microscopie électronique à transmission haute résolution et simulations éléments finis. Après traitement numérique, les clichés HRTEM permettent d'obtenir des pseudo-champs de déformation que nous avons comparés avec les champs de déformation générés par l'introduction d'un cluster dans une couche homogène et calculés par simulation. Cette collaboration a été l'occasion de développer la simulation de microstructure par modèle éléments finis, compétence à l'époque nouvelle pour moi et qui me semble particulièrement utile pour l'étude de structure multi-phasique.

Parallèlement avec mes collègues alençonnais enseignants-chercheurs en sciences « dures », nous nous sommes attelés à la création d'un laboratoire de recherche propre à notre composante. Après une phase de démarrage difficile, nous avons réussi à mieux cerner nos points forts et nos faiblesses ce qui nous a permis de proposer une organisation cohérente et efficace. En 2004, notre équipe, intitulée Laboratoire de Recherche sur les Propriétés des

Matériaux Nouveaux (LRPMN), a été reconnue comme Equipe d'Université par l'UCBN. En 2008 elle devient Equipe d'Accueil EA4257.

Depuis la création du LRPMN, mon activité de recherche s'est concentrée sur l'incorporation de nanoparticules inorganiques dans des matrices polymères et des matériaux composites composés d'une matrice et d'un renfort fibreux.

En collaboration avec le Centre de Recherche de l'ISPA (Institut de Plasturgie d'Alençon), nous avons travaillé sur la mesure de la dispersion effective des nanoparticules dans une matrice polymère et sur la relation entre cette dispersion et les propriétés d'usage de ces polymères. Ce projet de recherche fut financé en partie par la société SOLVAY SA, acteur mondial de la production de matrice polymère et de particules.

La qualité de la dispersion de ces nanoparticules étant la clé de leur performance, j'ai initié avec Philippe Karamian, sous la direction d'Alain Campbell, du LMNO (Laboratoire de mathématiques Nicolas Oresme) de Caen une thèse sur l'estimation par homogénéisation des propriétés effectives d'un polymère renforcé par des nanotubes de carbone (NTC). Notre objectif est de faire le lien entre la morphologie de la dispersion et les propriétés mécaniques macroscopiques. La démarche adoptée est de plus innovante car elle couple homogénéisation et traitement statistique des résultats obtenus avec des volumes élémentaires représentatifs de faibles dimensions par rapport aux longueurs internes de la microstructure.

Pour pallier la difficulté de la dispersion des nanoparticules, nous avons développé, avec mes collègues du LRPMN, une méthode de greffage par liaison chimique des nanotubes de carbone. Nous avons abordé ce sujet sous trois aspects, chacun apportant ses compétences propres. Avec J. Chen et B. Ben Doudou, nous avons essayé de comprendre à travers des simulations atomistiques la formation des groupes chimiques en surface des NTC. Ensuite, cette méthode de greffage a permis d'accrocher des nanotubes sur des fibres de carbone qui sont ensuite utilisées comme renfort dans des matériaux composites classiques. Des essais mécaniques ont montré une amélioration de la tenue à rupture. Un modèle élément fini de la microstructure fibre/matrice/nanotube a confirmé l'impact des nanotubes sur le transfert de charge entre les fibres et, par conséquent, la diminution des sur-contraintes engendrées par la rupture d'une fibre.

Récemment, l'opportunité s'est présentée à notre équipe de nous investir dans le domaine des composites renforcés par des fibres végétales. La région normande est historiquement productrice de lin. A l'origine entièrement tournée vers la production textile, cette filière

régionale, allant de l'agriculteur au tisseur, cherche de nouveaux débouchés. Parmi toutes les fibres naturelles, la fibre de lin possède, à priori, le potentiel le plus élevé : masse volumique faible, capacité d'amortissement supérieur aux fibres de verre et de carbone, rigidité proche de celle du verre. Initiée par des contrats de prestation pour les sociétés LINEO et ARTENGO, cette thématique est en plein développement et devrait devenir un des deux axes centraux du laboratoire. Je m'intéresse au comportement thermomécanique des stratifiés lin et hybride lin/carbone en relation avec le procédé de mise en forme.

Dans un souci de cohérence et de clarté, j'ai choisi d'exposer mon travail dans le domaine des composites et des polymères renforcés par des nanoparticules. Ce mémoire comporte trois chapitres, chacun étant consacré à un projet de recherche précis : dispersion effective de nanoparticules dans une matrice polymère, estimation par homogénéisation des propriétés d'une matrice polymère renforcée par des nanoparticules et matériau composite multi-échelle. Chacun comprend, après une description rapide du contexte du projet et une liste des publications liées au projet, le détail des travaux réalisés. Une synthèse ouverte sur des suites à donner clôturera chaque chapitre.

DISPERSION EFFECTIVE DE NANO-PARTICULES DANS UNE MATRICE POLYMERE ET INTERACTIONS DISPERSION/PROPRIETES

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUCTION..... | 7 |
| 1.1 | CONTEXTE | 7 |
| 1.2 | PUBLICATIONS ASSOCIEES | 7 |
| 1.3 | PROBLEMATIQUE | 7 |
| 2 | PREPARATION DES ECHANTILLONS | 9 |
| 2.1 | MATRICE POLYPROPYLENE | 9 |
| 2.2 | CARBONATE DE CALCIUM CaCO_3 | 9 |
| 2.3 | MISE EN FORME..... | 12 |
| 3 | DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE POUR DETERMINER LA DISTRIBUTION EN TAILLE | 14 |
| 3.1 | IMAGERIE | 14 |
| 3.2 | TRAITEMENT D'IMAGE..... | 16 |
| 3.3 | ANALYSE STATISTIQUE | 16 |
| 3.3.1 | <i>Diamètre équivalent des particules élémentaires</i> | 16 |
| 3.3.2 | <i>Distribution en taille</i> | 17 |
| 3.3.3 | <i>Taux d'agglomération</i> | 18 |
| 3.3.4 | <i>Distance interparticulaire</i> | 18 |
| 4 | DISPERSION EFFECTIVE..... | 19 |
| 4.1 | DIAMETRE MEDIAN..... | 19 |
| 4.2 | TAUX D'AGGLOMERATION..... | 21 |
| 4.3 | ASYMETRIE | 21 |
| 4.4 | DISTANCE INTERPARTICULAIRE | 22 |
| 5 | RELATIONS PROPRIETES-DISPERSION | 23 |
| 5.1 | MODIFICATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE | 23 |
| 5.2 | EFFET NUCLEANT DES PARTICULES..... | 28 |
| 5.3 | PROPRIETES MECANQUES EN TRACTION | 31 |
| 5.3.1 | <i>Description des courbes de traction</i> | 31 |
| 5.3.2 | <i>Module de Young</i> | 32 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.3.3 | <i>Contrainte au seuil d'écoulement</i> | 34 |
| 6 | CONCLUSIONS | 39 |
| 7 | PERSPECTIVES | 40 |
| 8 | REFERENCES | 41 |

1 Introduction

1.1 Contexte

Ce chapitre est consacré aux travaux menés en collaboration avec le Centre de Recherche de l'ISPA (centre de formation en plasturgie alençonnais). Cette collaboration portant d'une manière générale sur les matériaux polymères (propriétés, procédés de transformation, nouveaux matériaux, ...) s'est matérialisée en 2006 par la thèse de J. Descarpentries, co-dirigée par J. Chen (LRPMN) et C. Gondard (IPSA). Avec L. Cauret (IPSA), nous étions chargés de l'encadrement du doctorant.

Cette thèse a été financée par le Conseil Général de l'Orne et la société Solvay Spécialités France.

1.2 Publications associées

Ce projet de recherche est le fruit d'une collaboration industrielle. La diffusion des résultats obtenus est donc soumise à des contraintes de confidentialité compliquant et retardant la publication d'articles scientifiques.

Article

L. Cauret, J. Chen, J. Descarpentries, C. Gondard, E. Guilmeau, M. Lacroix, A. Vivet. Evaluation of CaCO_3 filler dispersion in a polypropylene matrix by image analysis. **En cours de soumission.**

Article de conférences

J. Descarpentries, J. Chen, C. Gondard, A. Vivet, L. Cauret, E. Guilmeau. Mesure par analyse d'image de la dispersion de particules de CaCO_3 dans une matrice polymère. **39^{ème} Colloque National du Groupe français des Polymères**, Le Mans, 2009.

1.3 Problématique

Les matériaux polymères offrent une facilité de transformation et sont donc aujourd'hui largement utilisés dans tous les secteurs industriels (automobile, électronique, emballage, équipement ...). Leurs propriétés intrinsèques étant cependant relativement faibles, il est nécessaire de les améliorer grâce à des adjuvants (anti-statique, colorants, démoulants ...). Concernant l'ajout de matériaux inorganiques, il convient de distinguer renfort et charge. Les renforts permettent d'améliorer les propriétés de la matrice, mécaniques [Lee99, Cha02, Oth06], thermiques [Oth06], électriques [Ade06] ou chimiques [Kac03]. Les charges, généralement de faible densité et de faible coût, sont utilisées pour faire diminuer la masse de la pièce ou pour des raisons économiques.

Les travaux les plus récents portent sur l'utilisation de nanoparticules. Les propriétés des nanocomposites sont souvent de plusieurs ordres de grandeurs plus élevées que celles des microcomposites [Fu08, Cho06, Jan10], cette amplification est souvent appelée « l'effet nano ». Une explication régulièrement avancée est la surface spécifique (rapport entre la surface réelle et la surface apparente d'un objet) nettement plus importante des nanoparticules comparées aux particules classiques de taille micrométrique. La multiplication de cette interface de contact entraîne des échanges et des interactions accrus entre matrice et particules.

L'amélioration des propriétés des mélanges polymère/renfort est dirigée par des facteurs liés à la nature de la charge (nature chimique, forme des particules, granulométrie, traitement de surface ...) et des facteurs liés au procédé de mélange (nature du procédé (extrudeuse mono ou bi-vis) [Wu02], réglages du procédé (taux de cisaillement, température, profil de vis, temps de résidence ...) [Ver05, Ber02, Den01, Yan06, Ess87, Vil10] ...). Tous ces paramètres ont été étudiés dans différentes configurations. La dispersion des particules dans la matrice ressort assez clairement comme le facteur-clé. Il est important de préciser que derrière le terme de dispersion se trouve en réalité deux notions distinctes, la distribution spatiale des particules dans la matrice et la distribution en taille des particules. La première est en général homogène. La deuxième est par contre extrêmement sensible à l'ensemble des facteurs cités précédemment ; elle est par conséquent difficile à prévoir et à maîtriser.

Alors qu'elle est au cœur du problème, la mesure de distribution en taille effective des particules est souvent imprécise. Les caractéristiques réelles des agglomérats de particules après mélange avec la matrice sont rarement mesurées. Certaines études ne se basent que sur les caractéristiques des particules ou des poudres avant mélange [Mor10], sans tenir compte des possibles phénomènes d'agrégation et de désagrégation durant la mise en forme. La distribution en taille est parfois estimée de manière qualitative en comparant visuellement des images obtenues par microscopie optique ou électronique [Mor10, Lin08, Lin10]. Cette solution peut être satisfaisante si la distribution est fortement centrée sur une valeur moyenne avec un faible écart-type. Enfin la distribution est parfois évaluée de manière indirecte à travers la mesure d'une propriété physique, ce qui suppose de connaître la relation entre cette propriété et la distribution en taille.

Partant de ce constat, nous nous sommes intéressés à la mise au point d'une méthode pour mesurer, dans une matrice polymère, une distribution fortement étalée en taille de particules. Cette méthode, présentée dans la première partie de ce chapitre, est basée sur le traitement numérique d'images successives de la même zone d'une éprouvette. Ces images sont prises

avec un microscope électronique à balayage. En utilisant des grossissements allant de x30 à x7000, il est possible d'observer et de quantifier la distribution complète depuis les gros agglomérats jusqu'aux particules élémentaires. Cette distribution expérimentale est approximée par une loi log-normale. Plusieurs valeurs sont ensuite tirées de cette loi et utilisées pour comparer l'état de dispersion de différents mélanges PP/CaCO₃.

Dans une deuxième partie, nous essaierons de mettre en relation certaines propriétés d'usage (mise en forme et mécanique) avec la dispersion des nanoparticules.

2 Préparation des échantillons

2.1 Matrice polypropylène

Le choix de la matrice polymère s'est porté sur le matériau le plus simple possible, un polypropylène homopolymère distribué par Biesterfeld France sous la référence 100-GA02. Avec un indice de fluidité MFI de $2g/10min$, ce polymère est spécialement adapté pour l'extrusion. Sa structure moléculaire est simple et il ne contient pas d'adjuvant.

2.2 Carbonate de calcium CaCO₃

Les particules de carbonate de calcium proviennent de la société Solvay, division Advanced Functional Minerals. Ils sont commercialisés sous les références SOCAL[®] and WINNOFIL[®]. Le procédé de synthèse par précipitation permet de contrôler finement la forme (Figure 1) et la nature des particules, pour les adapter aux besoins de nombreuses applications : colorant, épaississant, amélioration de l'état de surface pour la papeterie, la plasturgie, les peintures, la cosmétique, l'alimentaire, les mastics ...

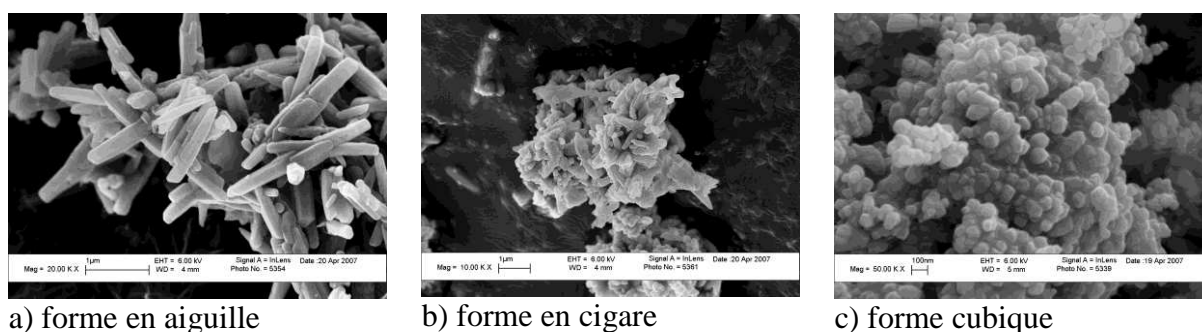


Figure 1 : micrographies MEB d'agglomérats de particules de CaCO₃.

Les principales caractéristiques des particules utilisées sont résumées dans le Tableau 1. Les formes varient des particules cubiques aux particules avec un facteur de forme plus élevées.

Le diamètre équivalent d_{el} de chaque particulaire élémentaire est calculé en déterminant le diamètre d'une sphère occupant le même volume (Cf 3.3.1). Certaines particules sont traitées en surface à l'acide stéarique. Ce surfactant, censé améliorer la dispersion et appliqué à la fin de la synthèse, forme une couche d'enrobage autour des particules. En effet, l'acide stéarique réduit la tension de surface des particules inorganiques [Rot03] qui se rapproche alors de celle des polyoléfinés [Zui03]. Guo Ma et al. [Ma07] donne une énergie de surface du CaCO_3 de $158,3 \text{ mJ/m}^2$ et qui diminue après traitement à $42,4 \text{ mJ/m}^2$ se rapprochant de celle du polypropylène ($21,7 \text{ mJ/m}^2$). Théoriquement, les molécules d'acide stéarique s'étalent perpendiculairement à la surface pour former une couche estimée à $2,5 \text{ nm}$ qui correspond à la longueur du segment de chaîne aliphatique [Rot03]. Cependant l'enrobage est rarement complet. Au lieu de se déposer en une couche uniforme, l'acide stéarique forme un dépôt multicouche recouvrant entre 43 et 64% de la surface de la particule [Kis07].

Les poudres de particules sont fortement agglomérées et consistent en un mélange complexe de particules élémentaires, d'agrégats de particules (liées par des liaisons fortes ou covalentes) et d'agglomérats de particules (liées par des liaisons faibles, de type Van der Waals ou électrostatique).

La granulométrie des poudres a été mesurée par granulométrie laser. Les particules sont dispersées dans de l'isopropanol avec un bain à ultra-son. La distribution des particules est déterminée en fonction de la diffraction et de l'absorption d'un faisceau laser et est exprimée en fonction du volume occupé par les particules. Au premier abord les courbes peuvent sembler complexes avec des distributions en volume multi-modale (Figure 2) et une présence importante de grosses particules. Un premier traitement de ces résultats consiste à transformer cette distribution en volume en distribution en nombre de particules. Ainsi converties, les distributions en nombre ont une allure de type log-normale (Cf 3.3.2). Le diamètre médian ainsi que l'asymétrie de la fonction de distribution de chaque poudre sont identifiés (Tableau 1). Les résultats sont globalement en cohérence avec les données Solvay pour les particules cubiques mais assez étonnants pour les particules Aiguille et Cigare, dont le diamètre médian équivalent d_p est environ 4 fois plus faible que le diamètre élémentaire d_{el} .

D'après les informations fournies par Solvay, les agrégats initiaux de particules Ci et Ai ont un diamètre compris entre $1,8$ et $2,0 \mu\text{m}$ et sont composés d'une dizaine de particules élémentaires fortement liées (Figure 1). Pour les particules cubiques Cu 0,07, Cu T 0,02, Cu T 0,07 et Cu T 0,3, la situation initiale est plus complexe. Les agglomérats initiaux comptent entre 100 et 1000 particules élémentaires ; ces agglomérats sont composés d'un mélange

d'agglomérats de particules faiblement liées, d'agrégats de particules fortement liées et de particules individuelles.

Tableau 1 : caractéristiques des particules élémentaires de CaCO_3 .

| désignation | particule élémentaire | | | | | poudre | |
|-------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------|--------------------|--|---|------------------------|
| | forme | dimensions (μm) | facteur de forme | traitement | diamètre équivalent d_{el} (μm) | diamètre poudre d_p (μm) | asymétrie poudre S_p |
| Cu 0,07 | cubique | côté = 0,070 | 1 | non | 0,087 | 0,080 | 1,363 |
| Ai | aiguille | longueur = 1,793 largeur = 0,324 | 5,5 | non | 0,656 | 0,175 | 1,044 |
| Ci | cigare | longueur = 1,870 largeur = 0,525 | 3,8 | non | 0,816 | 0,192 | 0,984 |
| Cu T 0,02 | cubique | côté = 0,020 | 1 | acide stéarique | 0,025 | 0,111 | 1,444 |
| Cu T 0,07 | cubique | côté = 0,070 | 1 | acide stéarique | 0,087 | 0,099 | 1,401 |
| Cu T 0,3 | cubique | côté = 0,300 | 1 | acide stéarique | 0,372 | 1,914 | 1,236 |

Cela illustre parfaitement la difficulté de la mesure précise de la distribution de particules. Les résultats peuvent fortement varier en fonction de la méthode utilisée (milieu de dispersion, méthode de mesure, algorithme de comptage). De plus, la plupart des méthodes se base sur l'équivalence entre les particules observées et des particules parfaitement sphériques. Le comptage des particules à facteur de forme élevé, telles que les Ai et Ci, est donc délicat notamment par granulométrie en milieu liquide. Les particules ayant tendance à fortement s'orienter dans le sens du flux, la surface d'interaction avec le faisceau incident n'est pas toujours représentative des dimensions de la particule.

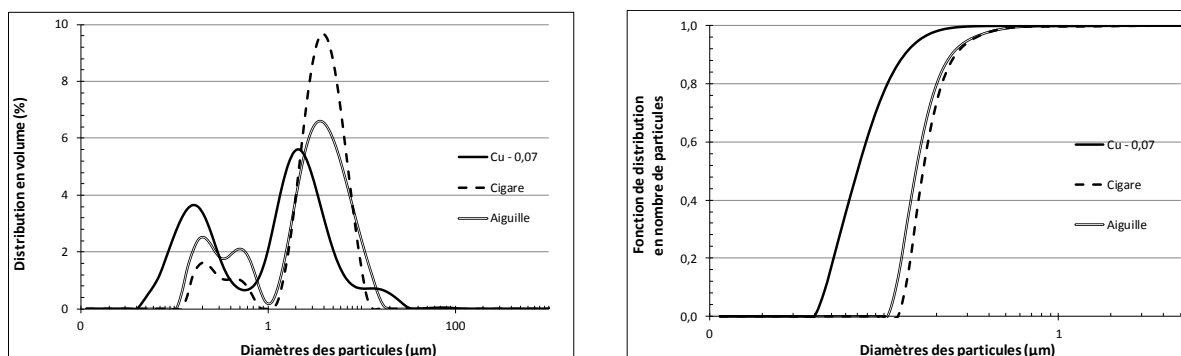


Figure 2 : exemples de distribution initiale des particules de CaCO_3 avant mélange et mise en forme. Mesure par granulométrie laser en milieu liquide.

2.3 Mise en forme

La mise en forme des échantillons est faite suivant un procédé classique d'extrusion avec une ligne pilote. Dans un premier temps, les poudres de carbonate de calcium sont étuvées à $80\text{ }^\circ\text{C}$ durant 48 h . Le mélange des poudres avec la matrice est réalisé avec une extrudeuse à bi-vis co-rotative Werner & Pfleiderer, modèle ZSK32MC (Figure 3). La vis est composée de plusieurs zones de transports (N°1, N°2, N°4, N°6 et N°9), de malaxages (N°3 et N°5), mixtes transport + malaxage (N°7, N°8) et de transports avec mise en compression de la matière (N°9, N°10), réparties sur une longueur de 1260 mm pour un rapport de longueur/diamètre de vis égal à 32. Le polymère est introduit en zone N°1 par une première trémie d'alimentation. Les granulés de polymère et la charge minérale sont répartis dans deux doseurs volumétriques différents permettant l'introduction de la charge en aval du polymère pré fondu, dans la zone N°4 par un gaveur latéral de l'extrudeuse, afin d'améliorer l'incorporation des particules [Mac97, And94].

Après plusieurs essais la vis de rotation des vis est fixée à 400 tr/min et la température varie en fonction des zones entre 251 et $230\text{ }^\circ\text{C}$. Le taux de charge est de $V_p = 1.8\text{ vol}\% = 5\text{ wt}\%$ ou $V_p = 8\text{ vol}\% = 20\text{ wt}\%$. Les taux de charge précis ont été vérifiés par mesure du taux de cendre.

Après un second étuvage, les granulés de polymère chargé sont extrudés sous la forme de profilé rectangulaire de section $28 \times 4\text{ mm}^2$ avec une extrudeuse Cincinnati Milacron CMT 35-EXc, bi-vis contra-rotative. La vitesse de vis est de 20 tr/mn et la température varie de 170 à $200\text{ }^\circ\text{C}$.

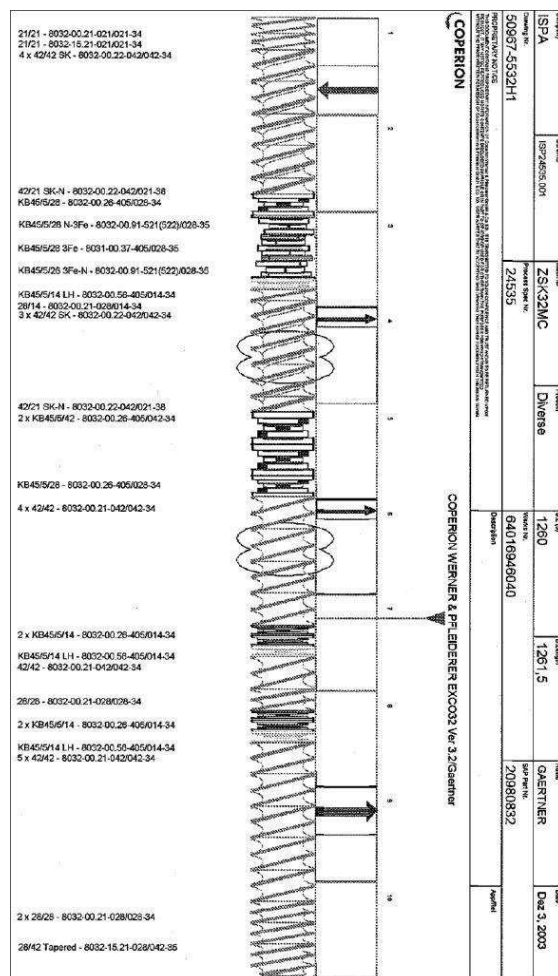


Figure 3 : profil de vis de l'extrudeuse.

En sortie de conformateur, le profilé refroidi présente pour certaines formulations une surface dite en « peau de requin » due à des conditions d'extrusion non optimisées pour chaque formulation. Ce phénomène serait lié à un débit trop élevé dans la filière [Car05]. L'obtention d'éprouvettes pour les essais mécaniques nécessite donc une reprise par compression dans un moule sous presse à plateaux chauffants. La température est fixée à 180 °C, soit légèrement au-dessus de la température de fusion du polymère, pour obtenir un matériau visqueux. La pression est appliquée par paliers afin de limiter l'effet de la compression. Le moule est ensuite refroidi à pression atmosphérique et à température ambiante pendant environ 50 mn. Le profilé est démoulé à 120 °C. Les profilés obtenus présentent un aspect de surface satisfaisant. Nous avons vérifié que la reprise par compression n'affecte pas la distribution et la dispersion de la charge. Elle induit par contre un nouveau passé thermomécanique du segment de profilé.

3 Développement d'une méthode pour déterminer la distribution en taille

3.1 Imagerie

Après rupture par cryofracture, des images du faciès de rupture des matériaux sont obtenues par imagerie MEB. Un dépôt de carbone en surface est nécessaire pour obtenir des images de qualité (Cressington Carbon Coater 208).

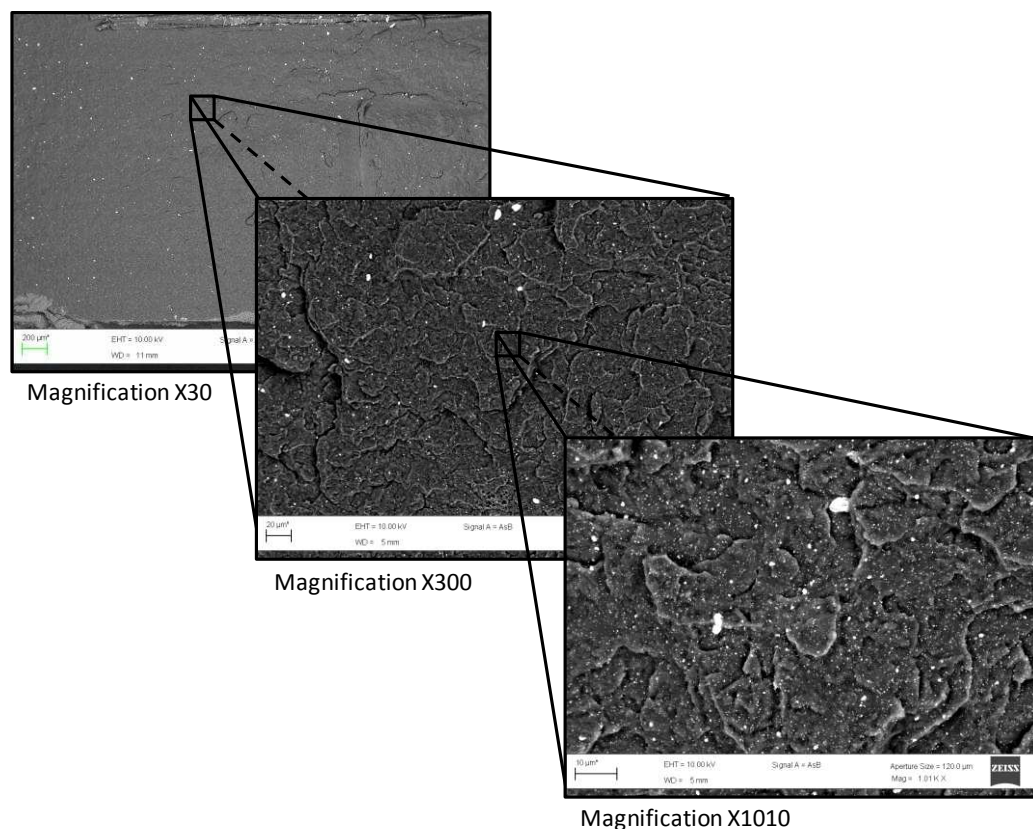


Figure 4 : zooms successifs.

Le microscope est un modèle Zeiss Supra 55 équipé d'une pointe à effet de champ. Avec un détecteur classique SE (électrons secondaires), il est difficile de distinguer la matrice polymère des particules inorganiques. Le détecteur BSE (back-scattered electrons ou électrons rétrodiffusés), en utilisant le contraste chimique, permet de distinguer plus facilement les particules sur la surface observée et d'éliminer les effets de pointe sur les arêtes du faciès.

Les effets de section et de projection, principalement observés en microscopie électronique à transmission, sont aussi un problème en microscopie à balayage [Cor06]. Sur une micrographie de surface, on observe le diamètre apparent d'une particule. Ce diamètre apparent peut être différent du diamètre réel. Les électrons rétrodiffusés ayant une énergie

supérieure à celle des électrons secondaires, ils pénètrent plus profondément dans la matière, jusqu'à $1,3 \mu\text{m}$ pour une tension de 10 kV . Avec un détecteur BSE, les images contiennent non seulement des informations de surface mais aussi de sub-surface, ce qui élimine en grande partie les effets de section.

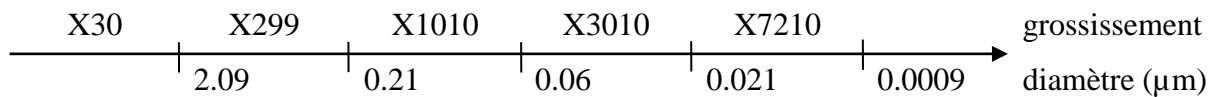
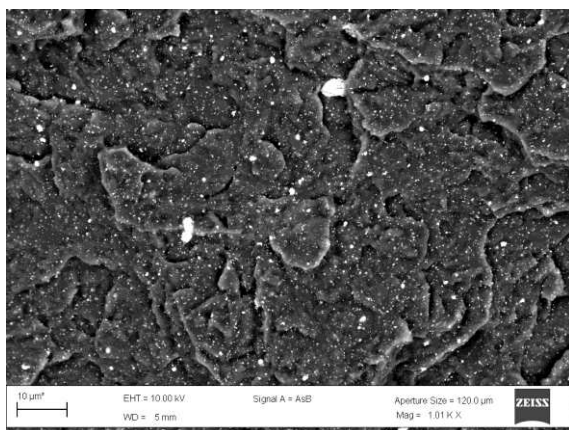
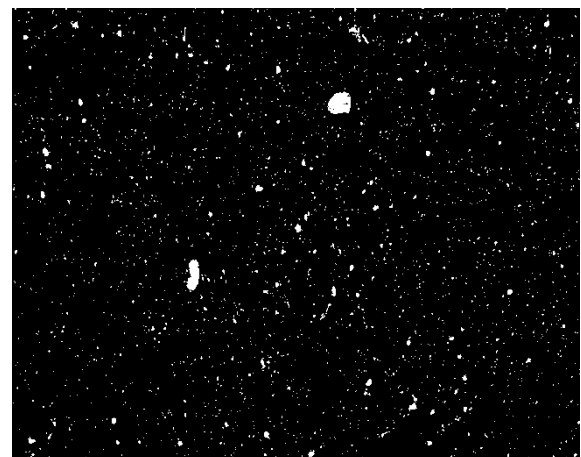


Figure 5 : plages de diamètre de particule associées à chaque niveau de grossissement.

Pour faire une évaluation complète de la dispersion des particules, le point de départ est une image prise avec un grossissement suffisant pour observer le profilé dans toute son épaisseur. Les images suivantes sont prises en augmentant le grossissement (X299, X1010, X3010) et en zoomant sur la zone centrale précédente (Figure 4). A chaque grossissement correspond une plage d'objets (Figure 5). Au grossissement X30, seuls les plus gros objets, de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre, sont visibles et un objet nanométrique ne sera pas pris en compte. A fort grossissement, la présence d'un gros agglomérat peut perturber le comptage en occupant une grande partie de l'image ; la prise d'image doit être rigoureuse et répétée plusieurs fois pour éviter ce type d'incident. Etant donné que les plages de diamètre observable entre deux grossissements successifs se superposent, des objets pourraient être observés et donc comptés deux fois. Ces doublons sont éliminés par un seuillage durant le traitement numérique des images.



(a) avant traitement



(b) après traitement

Figure 6 : filtrage et traitement de binarisation.

3.2 Traitement d'image

Pour compter les objets détectés et mesurer leurs dimensions, les images MEB codées en 256 niveaux de gris sont converties en images N&B. Ce filtre permet aussi d'éliminer le bruit et les effets de pointe matérialisés par un blanchiment des arêtes vives de la surface (Figure 6).

La sélection et le comptage des objets sont faits suivant les règles usuelles (Figure 7) :

- tout objet en contact avec un des bords de l'image est éliminé car il peut être qu'un morceau d'une particule ;
- deux objets en contact par le sommet d'un pixel sont traités comme deux particules ;
- deux objets en contact par le côté d'un pixel sont comptés comme une seule particule ;
- à chaque grossissement, en suivant le critère de Shannon [Bel02], les objets ayant une surface inférieure à 3 pixels sont filtrés. Si ces objets sont du bruit, ils ont été éliminés. S'il s'agit de particules de petites tailles, elles seront comptées au niveau suivant avec une meilleure précision.

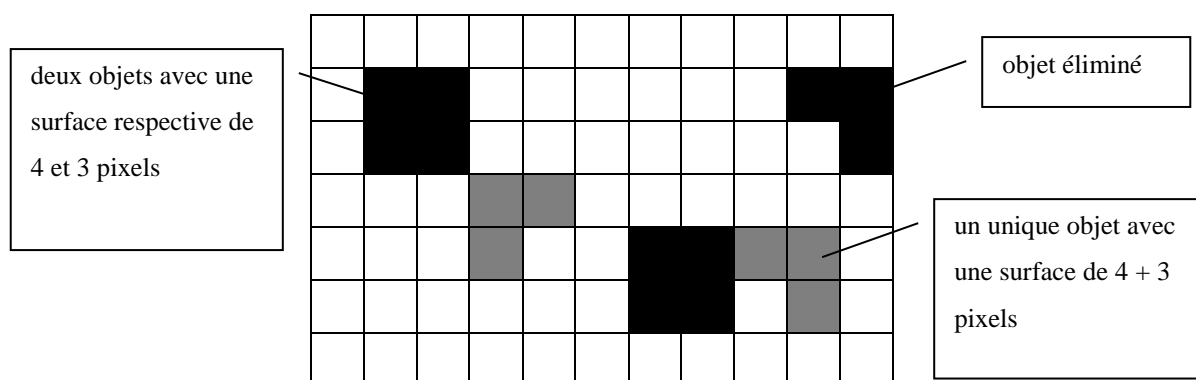


Figure 7 : exemples de sélection des objets détectés.

3.3 Analyse statistique

3.3.1 Diamètre équivalent des particules élémentaires

Les particules élémentaires ont des formes cubiques, en aiguille ou en cigare. Leurs agglomérats dans les poudres avant mélange ont aussi des formes complexes d'allure globale plus ou moins sphérique. Afin de pouvoir comparer tous ces objets, nous avons choisi de définir pour chacun un diamètre équivalent d_{el} calculé à partir d'une sphère occupant le même volume

Il en est de même pour les objets détectés par le traitement d'image. Le diamètre équivalent est cependant défini à partir de la section apparente de l'objet.

3.3.2 Distribution en taille

Les objets détectés sont rangés, en fonction de leur diamètre, dans des classes définies à partir du diamètre équivalent des particules élémentaires. La distribution en taille est tracée sous forme d'histogramme (Figure 8). Cette distribution est parfaitement approximée par une loi log-normale (1) [Che92, Bro07].

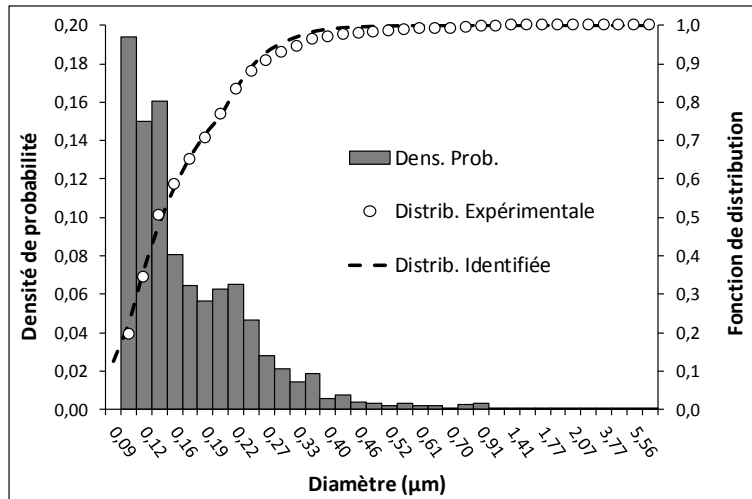


Figure 8 : fonctions de distribution expérimentale et identifiée – exemple du mélange PP/Cu T 0,07.

$$f(\ln(d)) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(d) - \mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \quad (1)$$

où μ et σ sont respectivement la moyenne et l'écart-type de la distribution normale en $\ln(x)$. Parmi les différentes caractéristiques décrivant une fonction de distribution log-normale, nous avons choisi :

- d_m : la médiane qui sépare en deux parts égales une population.

$$d_m = e^\mu \quad (2)$$

La médiane est plus efficace que la moyenne $d_n = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}$ pour décrire une population étalée. Par exemple, la médiane de la série {0; 1; 1; 1; 1; 4; 12} est 1, ce qui donne une valeur plus représentative de la tendance que la moyenne arithmétique égale à 2,857 ;

- S : le coefficient de dissymétrie ou asymétrie définit l'asymétrie de la densité de probabilité d'une variable.

$$S = (e^{\sigma^2} + 2)\sqrt{e^{\sigma^2} - 1} \quad (3)$$

L'asymétrie est négative si la courbe représentant la densité de probabilité est plus importante à gauche, la valeur médiane se trouvera alors plutôt à droite, vers les hautes

valeurs. Inversement pour une asymétrie positive, la queue est étalée à droite et la médiane est plutôt à gauche vers les faibles valeurs.

3.3.3 Taux d'agglomération

Le taux d'agglomération d'une distribution A est défini par le nombre de particules élémentaires compris dans l'objet médian.

$$A = \left(d_m / d_{el} \right)^3 \quad (4)$$

3.3.4 Distance interparticulaire

Evaluer une distribution par le seul diamètre médian d_m n'est pas suffisant. La densité des agglomérats dans la matrice doit aussi être prise en compte. La distance comprise entre les bords de deux particules voisines est couramment utilisée dans le domaine des polymères chocs, où des nodules d'élastomères sont dispersés dans une matrice plus rigide. Appelée taille du ligament interparticulaire ou épaisseur de matrice confinée, nous l'appellerons distance interparticulaire [Mic93]. Pour les mélanges polymère/élastomère, cette grandeur est au moins aussi importante que le diamètre des nodules. Elle définit la quantité de matrice confinée par la cavitation des nodules et qui par sa déformation plastique dissipera une part importante de l'énergie de choc.

La première méthode utilisable pour évaluer la distance interparticulaire nécessite de connaître la position du centre de chacun des objets détectés [Ham09]. La distance moyenne entre le centre d'un objet j et les centres des autres objets est donnée par :

$$D_j = \frac{\sum \left(\sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2} \right)}{n - 1} \quad (5)$$

où n est le nombre total d'objets dans l'image et $(x_i; y_i)$ sont les coordonnées des autres objets par rapport à l'objet j de coordonnées $(x_j; y_j)$.

La distance moyenne entre les centres des objets est :

$$\bar{D} = \frac{\sum D_j}{n} \quad (6)$$

On en déduit la distance interparticulaire en tenant compte du diamètre moyen des objets \bar{d} :

$$L = \bar{D} - \bar{d} \quad (7)$$

Cette méthode n'est valable que si la taille des objets est constante ou si, pour chaque objet, la position et le diamètre des objets voisins sont connus. Dans notre cas, la taille des objets suit a priori une distribution fortement étalée. Cela implique, premièrement, que le diamètre n'est

pas constant. Deuxièmement, il est impossible de connaître parfaitement l'environnement de chaque objet car ils ne sont pas tous observables en même temps, mais uniquement en prenant des clichés à différents niveaux de grossissements.

Par conséquent, nous avons opté pour une autre méthode utilisée pour estimer la distance interparticulaire dans un mélange monodisperse PA 6-6/élastomère [Wu85, Liu98] :

$$L = d \left[C \left(\frac{\pi}{6V_p} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (8)$$

où d est le diamètre des objets ; V_p est le taux de charge volumique ; C est une constante dépendant de la compacité de l'empilement des objets (pour un empilement cubique $C = 1$, cubique centré $C = 1,09$, cubique face centré $C = 1,12$).

Cependant le diamètre des objets dispersés n'est pas constant et suit une distribution log-normale et l'empilement n'est pas parfait, L. Corté [Cor06] propose de tenir compte de ces variabilités avec le terme $e^{\frac{\sigma^2}{2}}$:

$$L = d_n \left[C \left(\frac{\pi}{6V_p} \right)^{\frac{1}{3}} e^{\frac{\sigma^2}{2}} - 1 \right] \quad (9)$$

Nous pouvons réécrire cette définition en introduisant le diamètre médian $d_m = d_n e^{-\frac{\sigma^2}{2}}$, qui est plus représentatif pour une distribution log-normale :

$$L = d_m \left[C \left(\frac{\pi}{6V_p} \right)^{\frac{1}{3}} e^{\sigma^2} - e^{\frac{\sigma^2}{2}} \right] \quad (10)$$

4 Dispersion effective

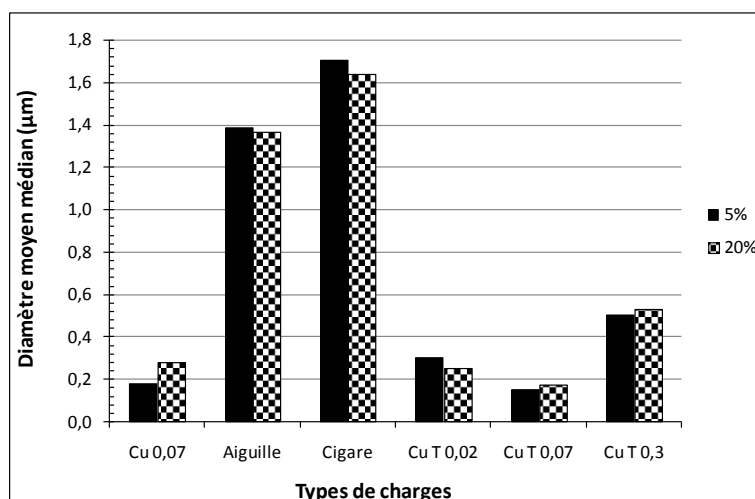
Les douze mélanges PP/CaCO₃ ont été testés et analysés suivant la méthode mise au point. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 2. Les caractéristiques des particules élémentaires et des poudres sont rappelées.

4.1 Diamètre médian

Pour tous les types de particule, après mélange, les objets détectés ont un diamètre supérieur à celui des particules élémentaires (Figure 9). Le procédé d'extrusion ne permet donc pas une désagglomération complète des poudres de particules.

Tableau 2 : caractéristiques des distributions en taille mesurées par analyse d'images.

| | | d_{e1} (μm) | $V_p = 1.8 \text{ vol}\% = 5 \text{ wt}\%$ | | | | $V_p = 8 \text{ vol}\% = 20 \text{ wt}\%$ | | | |
|------------|-----------|----------------------------|--|------------|-----------|-----------|---|-------------|------------|------------|
| | | | $d_{m-5\%}$ (μm) | $L_{-5\%}$ | $S_{5\%}$ | $A_{5\%}$ | $d_{m-20\%}$ (μm) | $L_{-20\%}$ | $S_{20\%}$ | $A_{20\%}$ |
| non-traité | Cu 0,07 | 0,087 | 0,180 | 0,630 | 2,135 | 9,2 | 0,274 | 0,673 | 3,504 | 31,7 |
| | Ai | 0,656 | 1,385 | 3,695 | 0,830 | 9,4 | 1,368 | 1,664 | 0,799 | 9,1 |
| | Ci | 0,816 | 1,703 | 4,551 | 0,712 | 9,1 | 1,641 | 1,886 | 0,680 | 8,1 |
| traité | Cu T 0,02 | 0,025 | 0,299 | 1,813 | 5,184 | 2014,1 | 0,250 | 0,729 | 4,753 | 1030,7 |
| | Cu T 0,07 | 0,087 | 0,149 | 0,423 | 1,354 | 5,1 | 0,173 | 0,250 | 1,646 | 8,0 |
| | Cu T 0,3 | 0,372 | 0,504 | 1,272 | 0,767 | 2,5 | 0,530 | 0,598 | 0,847 | 2,9 |

Figure 9 : diamètre médian d_m de la distribution après mélange pour chaque type de CaCO_3 aux taux de d'incorporation de $V_p = 5$ et $20 \text{ wt}\%$.

Pour les particules non-traitées, la hiérarchie de la taille des agglomérats suit celle des particules élémentaires et les plus grosses particules forment les plus gros agglomérats. Pour les particules traitées, cette règle n'est pas respectée. Les particules Cu T 0,02 forment des agglomérats de diamètre médian compris entre ceux des Cu T 0,07 et Cu T 0,03.

Le diamètre médian est relativement insensible au taux de charge, sauf pour le Cu T 0,07 où il est presque doublé quand le taux de charge massique passe de $V_p = 5$ à $20 \text{ wt}\%$.

De même, comme le montre les résultats des Cu 0,07 et Cu T 0,07, le traitement à l'acide stéarique ne semble pas avoir d'effet sur le diamètre médian.

Du point de vue matériau polymère chargé, ceci conforte le fait qu'il est nécessaire de mesurer précisément la distribution en taille après mélange et que la mesure des particules élémentaires ou des poudres n'est pas suffisante.

4.2 Taux d'agglomération

Le taux d'agglomération A est un outil efficace pour estimer l'efficacité d'un mode opératoire pour séparer et disperser les agglomérats et les agrégats initiaux. Les objets présents dans la matrice après mélange sont formés de quelques particules élémentaires (de 3 à 30 suivant les cas), et ceci quel que soit le taux de charge (Tableau 2). Seul le mélange à base de Cu T 0,02 est fortement aggloméré.

Le cisaillement généré durant l'extrusion est suffisant pour casser les agglomérats. Les agrégats, liés par des liaisons covalentes plus fortes, ne sont pas altérés et subsistent après mise en forme, ce sont les objets mesurés par analyse d'image.

La surface spécifique des particules Cu T 0,02 est égale à deux et quatre fois celle des Cu T 0,07 et Cu T 0,3. La densité d'interactions faibles entre particules élémentaires est par conséquent nettement plus élevée. Le traitement de surface à l'acide stéarique, recouvrant environ 50% de la surface des particules, n'est pas suffisant pour prévenir l'agglomération initiale. Ensuite, le cisaillement induit par l'extrusion est trop faible pour séparer les agglomérats.

4.3 Asymétrie

L'asymétrie S est complètement indépendante du diamètre médian d_m . Ainsi, pour les particules C_i et A_i , dont le diamètre médian d_m est le plus important, l'asymétrie S est inférieure à 0,8, ce qui indique une distribution relativement centrée autour de la valeur médiane (Figure 10). Pour les particules Cu T 0,07 et Cu T 0,3 alors que leurs diamètres médians sont plus faibles, l'asymétrie augmente en étant supérieure à 1,0.

Avec une valeur d'asymétrie comprise entre 2 et 3,5, la dispersion des particules de Cu 0,07, n'est pas parfaitement centrée et dénote la présence de gros agrégats. Sans traitement, l'asymétrie a presque doublé par rapport aux particules traitées Cu T 0,07, alors que leurs diamètres médians sont de même valeur. La présence de stéarate, en limitant la densité des interactions entre particules, a permis une désagglomération plus régulière durant l'extrusion [Wan04, Kis07]

A l'opposé, pour les particules Cu T 0,02, le traitement est censé faciliter la désagglomération. Leur surface spécifique importante vient contrebalancer cet effet. On retrouve donc une distribution en taille très hétérogène avec $S \sim 5$.

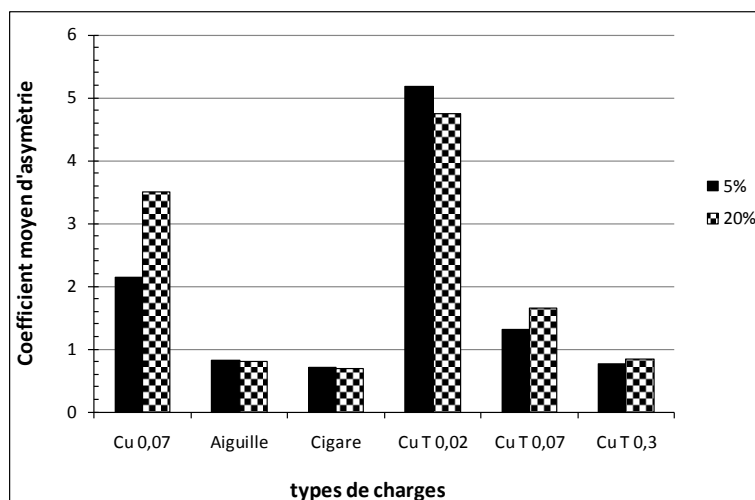


Figure 10 : coefficient d'asymétrie S de la distribution après mélange pour chaque type de CaCO_3 aux taux de d'incorporation de $V_p = 5$ et $20 \text{ wt}\%$.

4.4 Distance interparticulaire

La distance interparticulaire L telle qu'elle est définie par l'équation (10) dépend de la distribution en taille des particules (d_m, S) et du taux de charge volumique V_p . La distance interparticulaire est donc une information riche et complexe.

Pour tous les CaCO_3 excepté le Cu 0,07, le diamètre médian d_m est constant quel que soit le taux de charge volumique. Par conséquent, quand V_p augmente, le nombre d'objets présents dans la matrice augmente aussi et la distance interparticulaire diminue. Pour le Cu 0,07, dont le diamètre médian est environ doublé quand V_p augmente de 1,8 à 8 vol% (5 à 20 wt%), la distance interparticulaire reste constante. Dans ce cas, la quantité de matière confinée entre 2 particules est constante quel que soit le diamètre de ces particules.

L'asymétrie pour tous les cas est proche de 1,0, excepté pour les particules Cu T 0,02 et dans une moindre mesure Cu 0,07. D'après la définition de la distance interparticulaire, à un taux de charge donné, il existe une relation quasi-linéaire entre la distance L et le diamètre d_m (Figure 11). De plus, une valeur positive et élevée de l'asymétrie, signifiant un étalement de la distribution en taille vers les gros agglomérats, entraîne une augmentation de la distance

interparticulaire. Ainsi, la distance interparticulaire mesurée pour les particules Cu T 0,02 est supérieure à celle des Cu T 0,03 alors que le diamètre médian des agglomérats est plus faible.

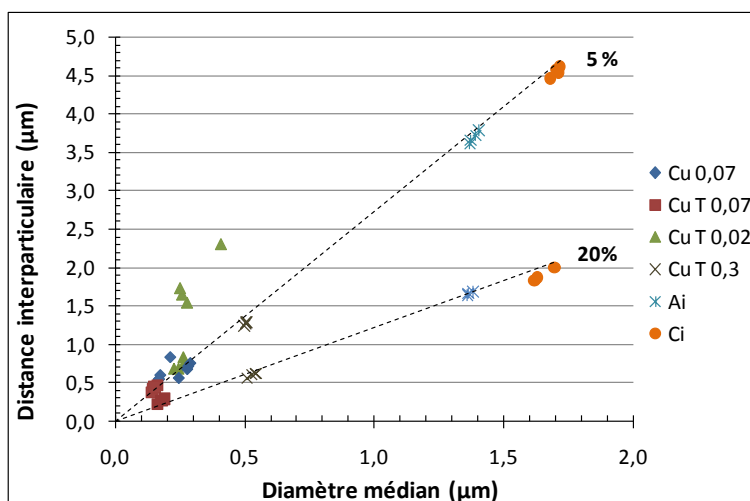


Figure 11 : distance interparticulaire L en fonction du diamètre médian d_m .

5 Relations propriétés-dispersion

Après avoir caractérisé de manière quantitative l'état de la dispersion des différentes charges de carbonates de calcium précipités, traités ou non à l'acide stéarique, les comportements rhéologiques, thermodynamiques et mécaniques vont être analysés.

5.1 Modification du comportement rhéologique

La viscosité des polymères est un paramètre important qui influence les conditions de mise en œuvre aussi bien en extrusion qu'en injection. La première incidence de l'addition de charges comme le talc, le silicate ou le carbonate de calcium est une augmentation de la viscosité du polymère [Ma07, DeA01, Jan99, She99]. Cette augmentation de viscosité est due à des interactions entre les particules et la matrice polymère. L'augmentation est d'autant plus importante que le taux de charge est élevé. Pour des difficultés de mise en œuvre à viscosité élevée, le taux de charge maximum peut être limité.

En plus du taux de charge, il faut tenir compte des caractéristiques des particules qui sont en général la taille, la forme, le taux d'agglomération, la surface spécifique développée et la tension superficielle des deux matériaux. Bien que la littérature soit abondante sur l'influence des particules, l'interprétation des résultats de l'effet de la dispersion est contradictoire. L'augmentation de la viscosité est aussi bien attribuée à la présence d'agglomérats qu'à la diminution en taille des particules.

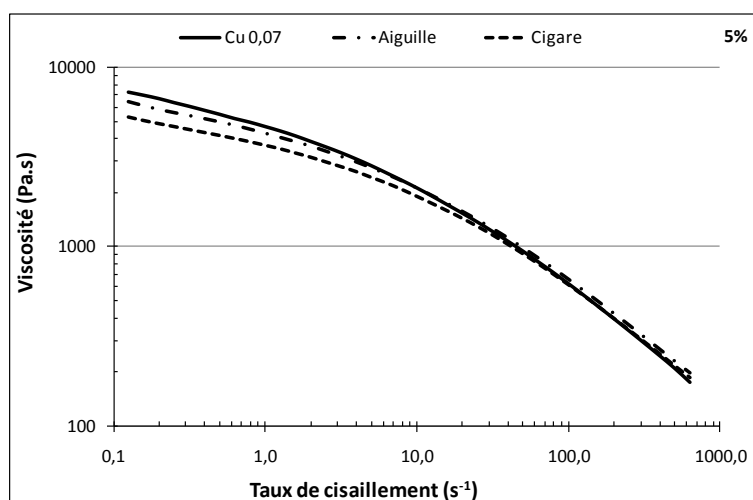


Figure 12 : courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement pour le polypropylène chargé à $V_p = 5 \text{ wt}\%$, en carbonate de calcium Cu 0,07, Ai et Ci.

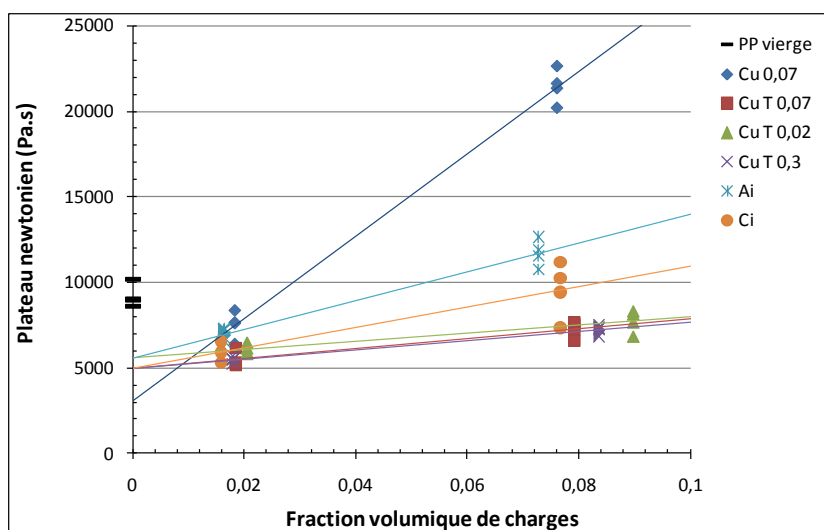


Figure 13 : évolutions du plateau newtonien en fonction de la fraction volumique de charges. Les valeurs à taux de charge nul sont celles du polypropylène vierge.

L'évolution de la viscosité a été caractérisée par rhéométrie plan/plan qui permet la mesure de différentes variables comme les composantes du module élastique G' et du module visqueux G'' du matériau ainsi que la viscosité complexe calculée à partir de ces deux composantes. Cependant, seules les valeurs de la viscosité aux petites déformations caractérisant le plateau newtonien permettent d'observer de manière nette l'action de la dispersion de particules. En effet, lorsque le taux de cisaillement augmente, les chaînes du polymère s'orientent dans le sens de la contrainte de cisaillement et les liaisons de Van der Waals sont rompues. L'effet des charges disparaît et les courbes de viscosité se confondent comme le montre la Figure 12

où les courbes de viscosité de trois mélanges chargés en CaCO_3 commencent à se superposer à partir du taux de cisaillement de 10 s^{-1} .

A partir de la courbe de viscosité complexe en fonction du taux de cisaillement, le plateau newtonien est déterminé par le modèle de Cox-Merz [Cox58].

La Figure 13 présente les valeurs des plateaux newtoniens en fonction du taux volumique, calculées à partir du diamètre des agglomérats de CaCO_3 aux taux de charge massique de 5% et 20%. On constate que le plateau newtonien du polymère chargé augmente avec le taux de charge quel que soit le type de charge. Cependant, la régression linéaire (plateau/fraction volumique) converge vers une viscosité d'environ 5240 Pa.s alors que la viscosité moyenne du polypropylène extrudé et thermocompressé est de 9190 Pa.s . Ceci montre que la présence de charge augmente la dégradation du polypropylène dans les conditions de mise en œuvre choisies.

Les charges traitées ou non traitées ont le même type de comportement avec cependant une augmentation plus importante de la viscosité avec V_f pour les charges non traitées. Il semble que la forme des particules n'a que peu d'influence sur la viscosité. Les charges de forme cigare ou aiguille avec leurs tailles moyennes les plus élevées induisent une faible variation de la viscosité. C'est le carbonate de calcium Cu 0,07 qui provoque la plus forte augmentation de viscosité en fonction de son taux dans la matrice polymère.

Différents modèles ont été établis pour essayer de comprendre et prédire l'évolution de la viscosité en fonction du taux de charge. Ces modèles se basent sur la fraction volumique et ne tiennent pas compte des caractéristiques des particules (diamètre, surface spécifique, tension de surface,...) qui sont représentées par des sphères indéformables et parfaites, appelées sphères dures.

Le premier d'entre eux a été proposé par Einstein [Ein56] et ce modèle est valable pour des faibles concentrations de charge, inférieures à 1%. Il a subi des évolutions avec des succès relatifs pour essayer de l'adapter à des taux de charges plus élevés.

$$\eta_c / \eta_m = 1 + 2,5V_p \quad (11)$$

où η_c , η_m et V_p sont respectivement les viscosités du matériau chargé et de la matrice et la fraction volumique de particule.

Mooney [Moo51] puis Krieger [Kri72], par une autre approche, proposent une forme non-linéaire plus adéquate pour les systèmes avec des taux de charge plus élevés. La notion d'empilement maximum V_p^{max} sert à définir l'organisation spatiale des sphères dures. Pour des sphères monodispersées, l'empilement maximum correspond à l'arrangement cubique

faces centrées avec $V_p^{max} = 0,74$, tandis qu'un empilement aléatoire donne $V_p^{max} = 0,637$ [Que06]. Pour les systèmes polydispersés, les petites particules remplissent les volumes libres entre les grosses particules et $V_p^{max} \rightarrow 1$. La valeur de l'exposant q est en général fixée à 2, la valeur de $2,5V_p^{max}$ étant parfois utilisée.

$$\eta_c/\eta_m = \left(1 - \frac{V_p}{V_p^{max}}\right)^{-q} \quad (12)$$

Pour prendre en compte les interactions répulsives entre les particules et la matrice, Quemada introduit, à la place de la fraction volumique vraie V_p , la notion de fraction volumique effective V_p^{eff} [Que06].

$$V_p^{eff} = \left(\frac{d_{eff}}{d}\right)^3 V_p \quad (13)$$

Le diamètre effectif d_{eff} correspond au diamètre d'une sphère dure inerte ayant un effet équivalent à celui de la sphère réelle de diamètre d .

En inversant la relation (12) et par régression linéaire de l'équation (14) il est facile d'obtenir la valeur du diamètre effectif de chaque type de particule (Figure 14). On fait l'approximation que le diamètre des agglomérats d'un type de particule est constant quel que soit le taux de charge, et on utilise alors pour le diamètre réel des sphères dures les valeurs de diamètre médian données par le Tableau 2 Tableau 1 avec $d = d_m$.

$$V_p^{max} \left(1 - (\eta_c/\eta_m)^{-\frac{1}{q}}\right) = \left(\frac{d_{eff}}{d_m}\right)^3 V_p \quad (14)$$

D'après la Figure 14, les particules traitées ont un diamètre effectif très proche de leur diamètre réel car le rapport d_{eff}/d_m est proche de 1. Les particules se comportent comme des

sphères dures en suspension et sans interaction avec leur milieu extérieur. Le traitement à l'acide stéarique permet d'abaisser l'énergie de surface des particules au niveau de celle du polypropylène. La modification de la viscosité suit la loi de Krieger et augmente progressivement avec le taux de charge.

Pour les particules non traitées, le comportement est radicalement différent. Le diamètre effectif d_{eff} est de 20 à 50% supérieur au diamètre réel, cela signifie qu'une particule n'est pas masquée par le stéarate de calcium et qu'elle affecte au sein de la matrice un espace plus important que celui de son volume propre. Par conséquent elle a un effet sur la viscosité nettement supérieur à celui d'une particule inerte.

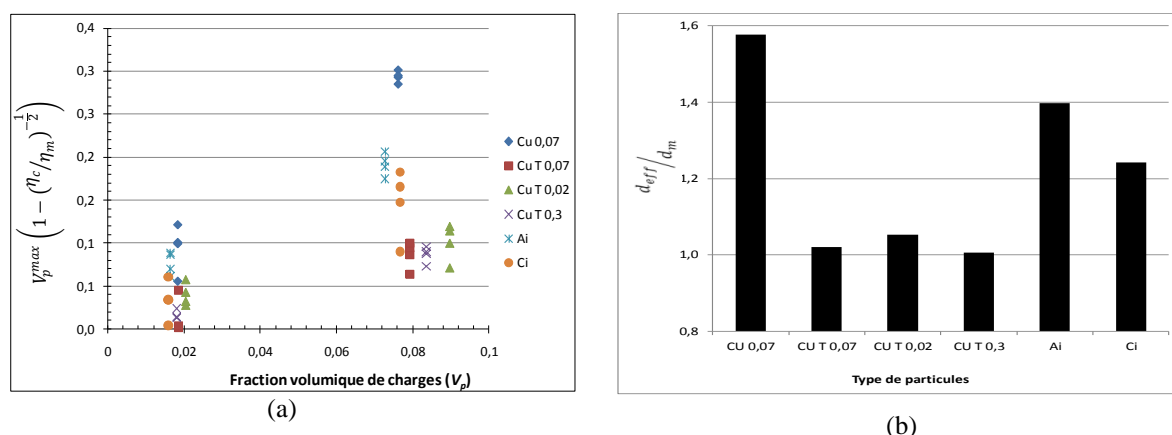


Figure 14 : identification par régression linéaire (a), avec $V_p^{max} = 0,58$ et $q = 2$ [Que06], du rapport du diamètre effectif sur le diamètre d'une sphère dure pour chaque type de particule (b).

Pour Quemada [Que06], le diamètre effectif d'une particule est le diamètre équivalent d'une sphère dure de diamètre d_m avec une couche d'épaisseur δ de polymère dite couche perturbée, $d_{eff} = d_m + 2\delta$ (Figure 15). Cette couche perturbée est nettement plus étendue que la couche adsorbée en surface. Cette couche superficielle est évidemment d'épaisseur quasiment nulle pour les particules traitées car le diamètre effectif est égal au diamètre réel. Pour les particules non traitées, δ est de 65 nm pour le carbonate de calcium Cu 0,07 et supérieur à 200 nm pour les carbonates de calcium Ci et Ai, et est nettement inférieure à la distance interparticulaire. Dans ce cas, les agglomérats en forme d'oursin peuvent expliquer en partie l'épaisseur considérable de cette couche de surface. En effet, on peut remarquer que la longueur initiale des agglomérats Ci et Ai est de respectivement $1,94$ et $1,79 \mu\text{m}$ (Tableau 1), que le diamètre d_m des agrégats sphériques équivalents obtenus par analyse d'image est de $1,67$ et $1,38 \mu\text{m}$ et que leur diamètre effectif d_{eff} est de $2,08$ et $1,93 \mu\text{m}$. Ainsi, la couche superficielle a une épaisseur δ comprise, pour les agglomérats de particules Ci, entre 204 et 70 nm et pour ceux de particules Ai entre 275 et 70 nm (Figure 15). On retrouve l'épaisseur de la couche superficielle des agglomérats de particule cubique de taille élémentaire de 70 nm qui sont quasiment lisses. Une partie de la couche superficielle est de la matière occluse dans les branches des agrégats de forme oursins (Figure 15) et l'autre partie de la couche correspond à une couche de polymère perturbée sur la surface des particules.

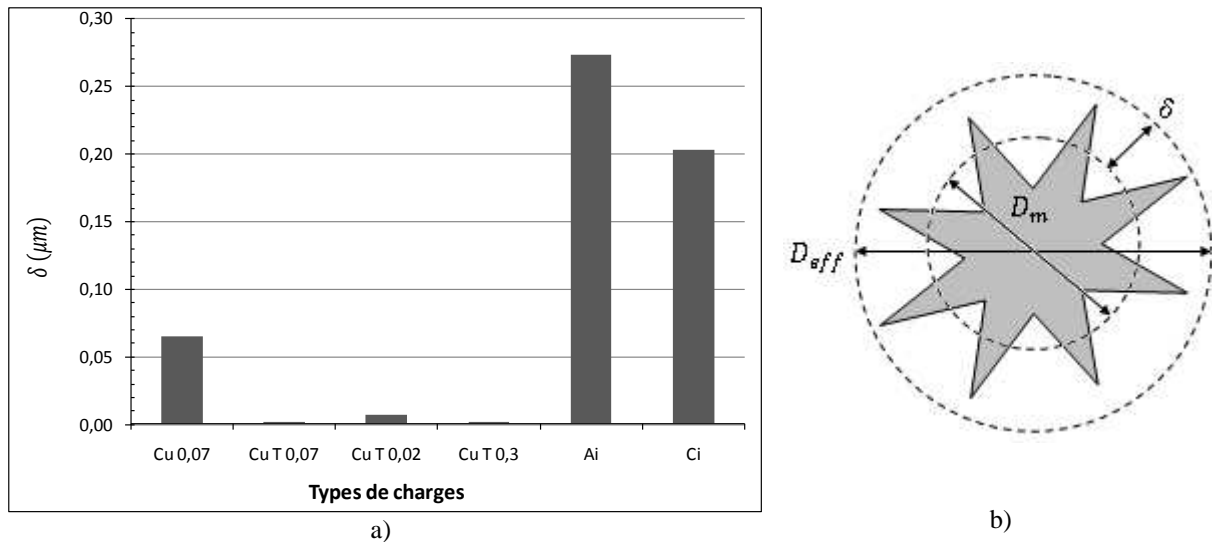


Figure 15 : épaisseur de la couche perturbée de polymère pour chaque type de particule (a) et matrice occluse dans les branches d'un agglomérat en oursin (b).

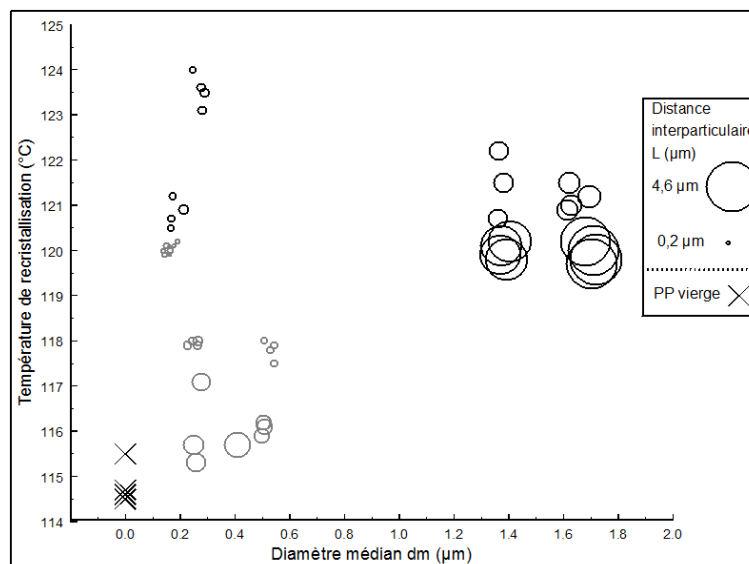


Figure 16 : température de recristallisation des différents mélanges polypropylène et CaCO₃. La taille de chaque cercle est proportionnelle à la distance interparticulaire, les cercles noirs correspondent aux matériaux sans traitement, les cercles gris aux matériaux traités à l'acide stéarique.

5.2 Effet nucléant des particules

En général, l'introduction de charge dans une matrice semi-cristalline modifie la température de cristallisation, on parle alors de l'effet nucléant de la charge si la température de recristallisation est déplacée vers de plus hautes températures. En augmentant la température

de recristallisation la croissance des cristallites est amorcée plus tôt durant le refroidissement. Cette augmentation de la température de recristallisation est d'un réel intérêt lors de la mise en œuvre par injection, car elle permet de diminuer la durée de refroidissement du moule avant solidification et donc de diminuer le temps de cycle.

La Figure 16 présente la température de recristallisation en fonction du diamètre des agglomérats mesuré par analyse d'image. La distance interparticulaire propre à chaque matériau est aussi intégrée au graphique par la taille du cercle symbolisant chaque essai. La couleur des cercles permet de distinguer les matériaux sans traitement de surface à l'acide stéarique (cercle noir) et ceux avec traitement (cercle gris).

La Figure 16 montre que quel que soit le type de carbonate de calcium, la température de recristallisation augmente de façon plus ou moins importante par rapport à celle du polypropylène non chargé. Les agglomérats ont donc un effet nucléant [McG92]. La charge au sein de la matrice polymère à l'état fondu est une phase solide sur laquelle le polymère peut venir initier plus rapidement sa cristallisation. On constate que pour un diamètre d'agrégat donné, la température de recristallisation augmente lorsque la distance interparticulaire diminue, c'est à dire lorsque le nombre d'agrégats augmente. Il en est de même lorsque le taux de charge augmente.

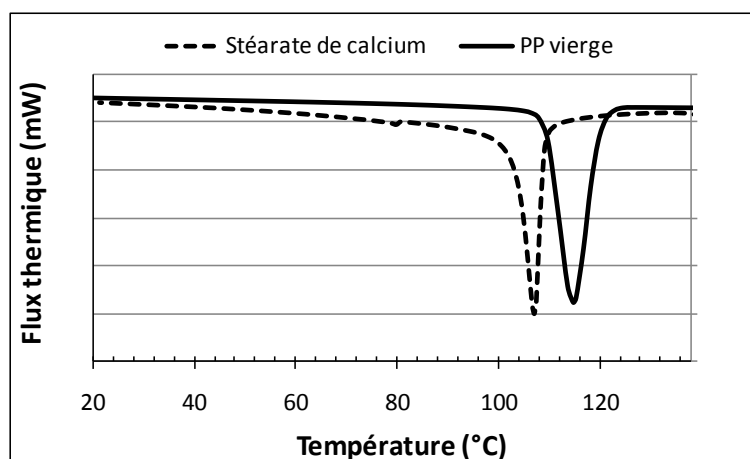


Figure 17 : thermogrammes DSC lors du refroidissement du stéarate de calcium et du polypropylène non chargé (vitesse de refroidissement 10°C/min).

La Figure 16 montre également l'effet nucléant moindre des charges traitées avec l'acide stéarique. A. Lazzeri et al. [Laz05] ont montré que la température de recristallisation du polyéthylène haute densité (PEhd) augmente de + 3°C avec du CaCO₃ non traité de taille 70 nm. Avec du CaCO₃ traité au stéarate de calcium, cet effet d'agent nucléant n'a plus lieu. On

peut supposer comme M. Avella et al. [Ave06] que l'état physique du stéarate de calcium vient s'ajouter à celui des interactions. Le pic de recristallisation du stéarate de calcium est de 107°C alors que celui du polymère vierge est à 114,7°C (Figure 17). Ainsi lorsque la cristallisation du polypropylène s'amorce, le stéarate de calcium à la surface des particules solides est à l'état fondu ou dans un état instable, et forme un écran non solide sur lequel l'amorçage de la cristallisation du polypropylène est retardé. Pour F. Ribnikár [Ryb91], l'acide stéarique peut bloquer les centres de nucléation causant une diminution de la vitesse de recristallisation.

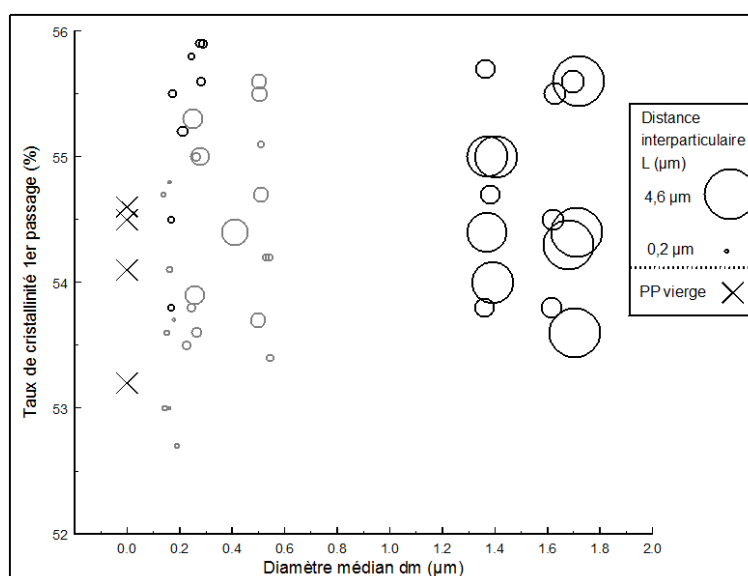


Figure 18 : taux de cristallinité des différents mélanges PP/CaCO₃. La taille de chaque cercle est proportionnelle à la distance interparticulaire, les cercles noirs correspondent aux matériaux sans traitement, les cercles gris aux matériaux traités à l'acide stéarique.

Bien que la dispersion de particules inorganiques modifie la cinétique de cristallisation de la matrice polymère, le taux de cristallinité χ_c est peu affecté. Les résultats de DSC montrent pour certains matériaux une faible augmentation de χ_c inférieure à 2% (Figure 18), sans aucune corrélation avec l'état de dispersion. Avec le refroidissement très lent imposé par la phase de thermocompression, le nombre de sites d'initiation et la qualité des sites de nucléation n'ont alors pas d'influence ; les cristallites de phase α du polypropylène ont le temps de se développer et d'occuper tout l'espace potentiellement disponible (Figure 19).



Figure 19 : photographie de microscopie optique en lumière polarisée de sphérolites d'un polypropylène vierge (à gauche) et d'un mélange PP/CaCO₃ (à droite) [Puk94].

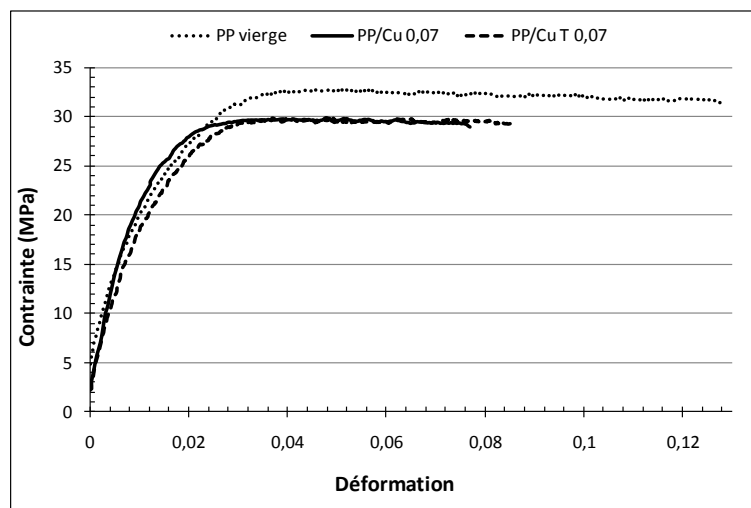


Figure 20 : courbe de traction pour le polypropylène vierge et chargé Cu 0,07 et Cu T 0,07 à $V_p = 5 \text{ wt}\%$.

5.3 Propriétés mécaniques en traction

5.3.1 Description des courbes de traction

Les essais ont été réalisés suivant la norme ISO 527-1. La courbe de traction présente une allure classique avec un seuil d'écoulement relativement bien marqué aux environs de 30 – 35 MPa et aucun écrouissage (Figure 20). On constate même une très légère diminution de la contrainte durant la phase élasto-plastique, caractéristique d'un adoucissement. Cette

baisse de la contrainte est causée par une relaxation des chaînes macromoléculaires qui ont été alignées durant la première partie de l'essai.

Le module de Young, assimilé à la rigidité initiale, est de l'ordre de $1,9 \text{ GPa}$ pour le polypropylène vierge alors que l'allongement à rupture est de l'ordre de 13%.

L'ajout de charges inorganiques a pour effet de modifier le module de Young, augmentation ou baisse suivant le type de particules, d'abaisser la contrainte seuil d'écoulement et de diminuer la ductilité comme le montre la diminution de l'allongement à rupture.

5.3.2 Module de Young

A partir des essais de traction réalisés, il est possible d'identifier le module de Young des différents matériaux extrudés et thermocompressés. L'incorporation de charges entraîne une amélioration du module qui peut aller jusqu'à 40% notamment pour les matériaux chargés à $V_p = 20 \text{ wt\%}$ de Cu 0,07, Ci et Ai (Figure 21). De plus, il n'existe pas de relation directe entre le diamètre médian d_m des agglomérats et le module du polymère chargé. Il faut tenir compte des caractéristiques complètes du matériau, telle que la distance interparticulaire.

La présence de stéarate de calcium à la surface des particules de carbonate de calcium a tendance à faire diminuer le module de Young par rapport aux polymères chargés avec des particules non traitées.

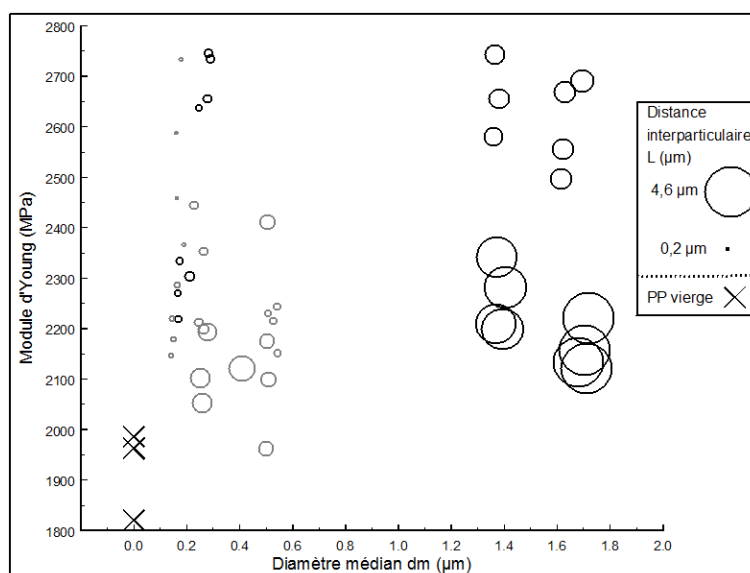


Figure 21 : module de Young des différents mélanges polypropylène/ CaCO_3 . La taille de chaque cercle est proportionnelle à la distance interparticulaire, les cercles noirs correspondent aux matériaux sans traitement, les cercles gris aux matériaux traités à l'acide stéarique.

Seules les particules avec un facteur de forme élevé sont en théorie réellement efficaces pour renforcer la matrice [Cox52]. Les agglomérats quasi-sphériques observés par microscopie électronique ne sont donc pas des particules particulièrement performantes de ce point de vue. Cependant les agglomérats ont une rugosité de surface importante (Figure 22), particulièrement pour les agglomérats Ci et Ai avec une structure en oursins. La surface de transfert de charge n'est donc pas simplement celle d'une particule sphérique. L'accrochage mécanique est plus important pour les agglomérats en forme d'oursin et leur efficacité mécanique plus élevée.

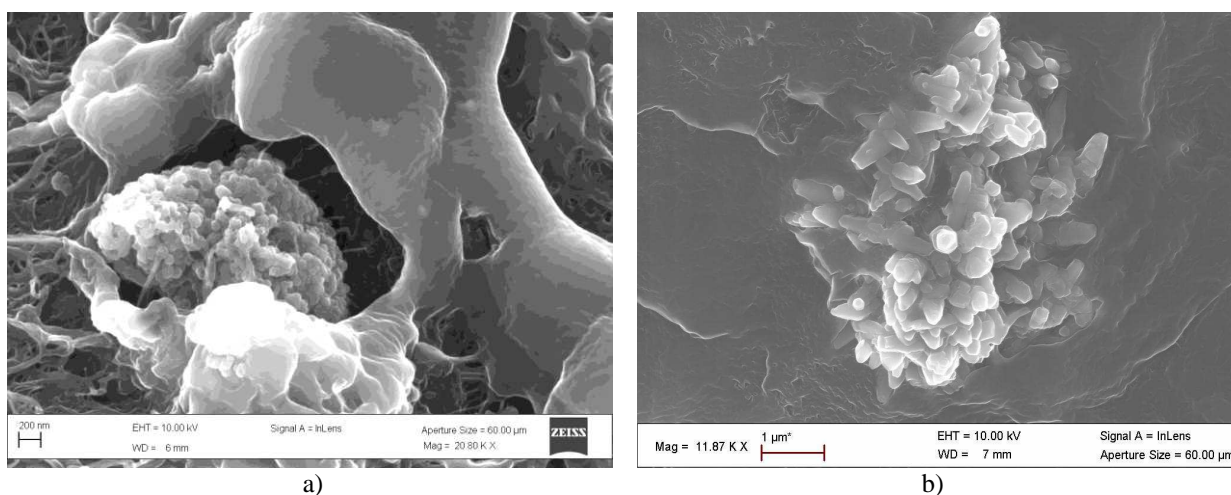


Figure 22 : agglomérats de CaCO_3 de type cubique (X 20800) (a) et cigare (X 11870) (b) par MEB.

La diminution de la distance interparticulaire L équivaut à un confinement plus important de la matrice polymère entre les particules et la mobilité des chaînes macromoléculaires en est réduite, ce qui entraîne une augmentation de la rigidité [Mar05].

L'absorption de polymère à la surface des particules diminue aussi la mobilité des chaînes macromoléculaires de la matrice [Rot03, Yaz06, Bou09, Ora03]. Cette diminution de mobilité de certaines chaînes a été mise en évidence par analyse RMN [Vol89], et dépend de la taille des particules. Cette dernière peut engendrer des perturbations lors de la cristallisation du polymère. Ces perturbations amènent à la formation d'une interphase au voisinage des particules qui n'a pas forcément les mêmes propriétés que la matrice [Rot03].

Le module plus faible des matériaux chargés avec un carbonate de calcium ayant subi un traitement de surface peut être expliqué par une diminution du transfert de charge entre matrice polymère et carbonate de calcium par l'introduction d'une couche de faible cohésion créée par le stéarate de calcium.

Chaque particule perturbe et modifie la matrice qui l'entoure. Cette zone perturbée, appelée interphase et de propriétés différentes de la matrice, est plus ou moins étendue suivant la nature et l'intensité des relations matrice/particule. Pour une épaisseur d'interphase de 0,001 μm , son volume total est approximativement de 0,3% du volume du matériau avec des particules micrométriques mais peut atteindre 30% du volume total dans le cas de nanoparticules, cela devient une quantité non négligeable pouvant influencer fortement les propriétés [Wu02]. L. M. Hamming et al. [Ham09] proposent qu'une percolation de l'interphase puisse apparaître, si la distance interparticulaire est faible, amenant ainsi à une amélioration plus importante des propriétés thermiques et mécaniques.

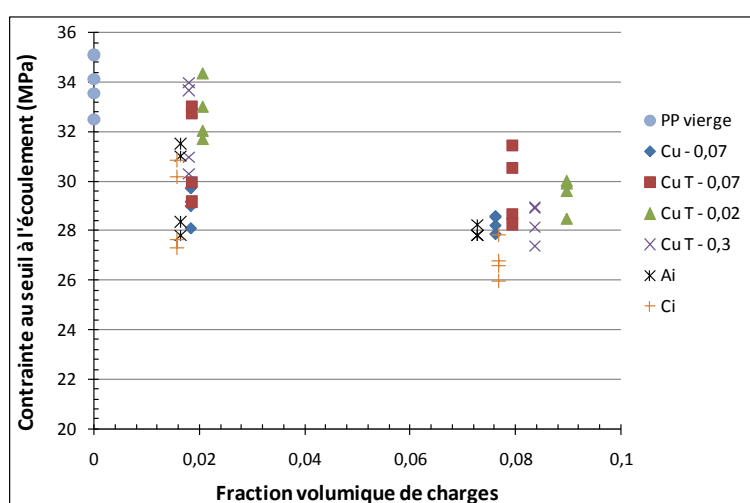


Figure 23 : contrainte au seuil d'écoulement mesurée sur les courbes de traction des différents mélanges polypropylène/ CaCO_3 extrudés et thermocompressés en fonction de la fraction volumique de charges.

5.3.3 Contrainte au seuil d'écoulement

5.3.3.1 Résultats expérimentaux

Contrairement au module de Young, la contrainte au seuil à l'écoulement σ_y diminue lors de l'incorporation des charges (Figure 23). On retrouve un comportement similaire dans la littérature [Dem98, Zui03].

La Figure 24 montre clairement que la contrainte seuil est fonction du diamètre des agrégats et de la distance interparticulaire. Le comportement est cependant opposé à celui observé pour le module de Young. Pour un diamètre de charge donné, la contrainte seuil diminue avec la

distance interparticulaire. La contrainte d'écoulement est donc directement dépendante de la morphologie de la dispersion.

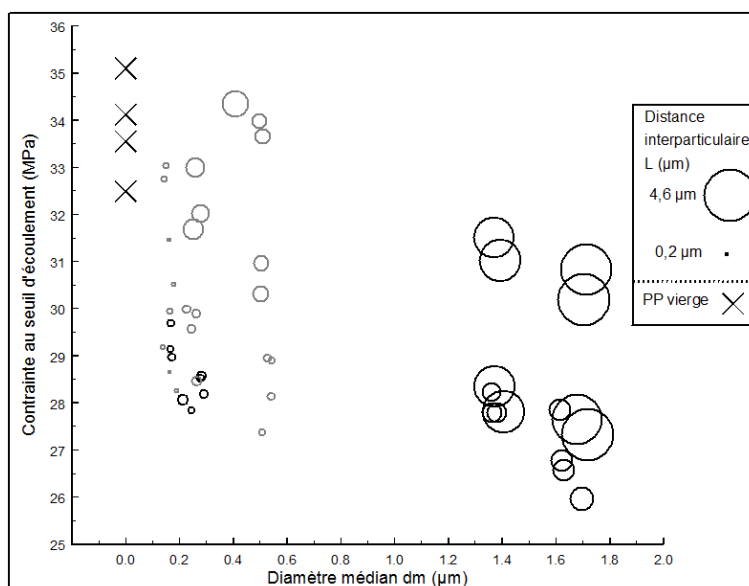


Figure 24 : contrainte au seuil d'écoulement mesurée sur les courbes de traction des différents PP/CaCO₃. La taille de chaque cercle est proportionnelle à la distance interparticulaire, les cercles noirs correspondent aux matériaux sans traitement, les cercles gris aux matériaux traités à l'acide stéarique.

5.3.3.2 Décohésion interfaciale

L'origine de la réduction du seuil σ_y provient de la décohésion de l'interface particule/charge [Zui03]. Lorsque la contrainte interfaciale atteint un niveau égal à la résistance de l'interphase particule/matrice, cette dernière se rompt et la décohésion se propage le long de l'interface. Il faut noter que, à cause des concentrations de contrainte générées par l'inclusion d'une particule de rigidité différente de celle de son environnement, la contrainte de décohésion n'est pas égale strictement à la contrainte appliquée sur le matériau [Hal08]. Lorsque la décohésion est totale, la particule n'est plus liée à la matrice et la surface effective supportant les efforts extérieurs est réduite simplement à la matrice (Figure 25). On peut de plus remarquer la présence de fibrilles de polymère reliant la surface de l'agglomérat à la surface de la cavité de la matrice.

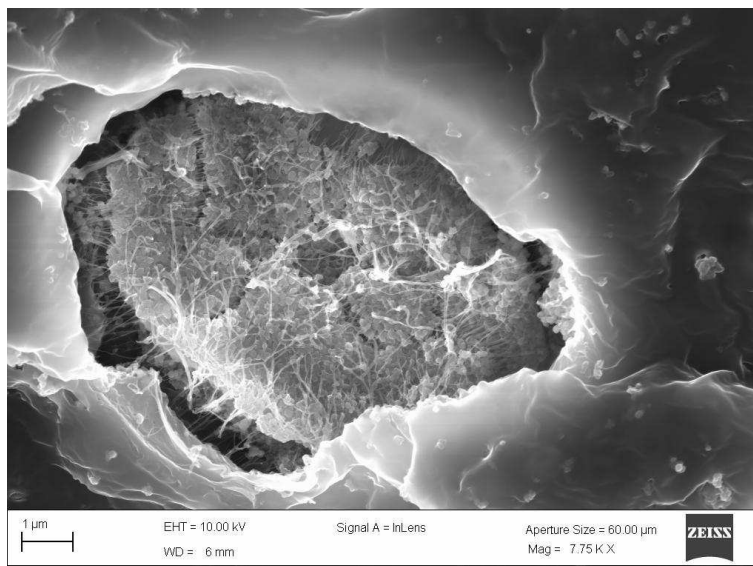


Figure 25 : décohésion à l'interface d'un agglomérat de CaCO_3 après un test de choc.

Les modèles de renforcement de la contrainte seuil d'écoulement ont pour point commun à la prise en compte de l'aire projetée de particules, c'est-à-dire la section effective. Les différences se font au niveau de la description de l'adhésion matrice/particule et de la cohésion de l'interface. Par exemple, Nielsen et Nicolais ne prennent pas en compte les propriétés de l'interface matrice/charge [Nie66, Nic73]. En revanche, Piggott et Pukánszky les ont intégrées avec un coefficient dans leur modèle [Pig74, Tur88]. Il est intéressant de noter que, dans tous ces modèles, les propriétés de la charge, aussi bien morphologiques que mécaniques, n'interviennent pas, ce qui semble justifié par le très faible transfert de charge entre une particule sphérique et la matrice.

Le modèle de Pukánszky est le plus abouti et le plus couramment utilisé [Dem98]. Dans ses travaux sur l'effet des traitements de surface des particules sur les propriétés mécaniques macroscopiques des polymères chargés, Pukánszky a développé un modèle empirique permettant de prédire la contrainte seuil du matériau chargé σ_y en fonction de celle de la matrice vierge σ_{y0} , du taux de charge volumique V_p et de l'intensité des interactions charge/matrice représentée par le paramètre B.

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1 - V_p}{1 + 2,5V_p} e^{(B \cdot V_p)} \quad (15)$$

Le rapport $\frac{1 - V_p}{1 + 2,5V_p}$ représente la section effective de polymère, pondérée par la compacité de la dispersion des particules [Bli00]. Il a pour effet de diminuer la contrainte seuil du polymère chargé par rapport au polymère vierge. La valeur moyenne 2,5 est communément utilisée car

la notion de compacité reste difficile à mesurer. Un empilement hexagonal compact donne la valeur de 2,43 et un empilement cubique face centrée 2,32.

L'action de la charge est uniquement modélisée par la modification de la surface effective par le paramètre B . Le paramètre B représentant l'efficacité de renforcement de la particule, le rapprochement avec les phénomènes de décohésion particule/matrice semble naturel. Plus la valeur de B , que nous appellerons paramètre de cohésion interfaciale, est élevée, plus la particule a une action renforçante (Figure 26). Cet effet est d'autant plus important que le taux de charges augmente. Dans le cas contraire où aucune cohésion interfaciale n'est obtenue $B = 0$ [Lia98], l'introduction des particules n'apporte pas d'effet de renforcement car le rapport σ_y/σ_{y0} diminue.

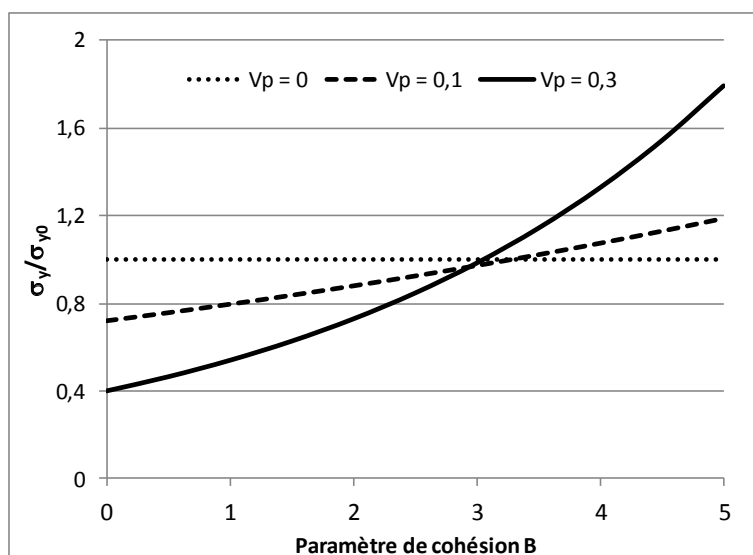


Figure 26 : influence du paramètre B sur le renforcement défini par le rapport de la contrainte au seuil à l'écoulement de la matrice chargée σ_y sur celle du matériau non chargé σ_{y0} .

$$\ln\left(\frac{\sigma_y}{\sigma_{y0}} \frac{1 + 2,5V_p}{1 - V_p}\right) = B \cdot V_p \quad (16)$$

L'identification du paramètre B pour chaque type de matériau est obtenue en transformant l'équation (16) sous une forme linéaire [Sz06]. La pente de régression linéaire donne la valeur de B pour chaque type de particules. Ces valeurs sont reportées sur la Figure 27 en fonction du diamètre médian moyen d_m :

- B semble dépendre du diamètre des agglomérats selon une hyperbole ;
- aucune relation avec la distance interparticulaire ne ressort. La distance interparticulaire n'intervient pas à ce niveau mais est prise en compte dans la réduction

de la surface effective de matériau $\frac{1-V_p}{1+2,5V_p}$. Pour des distances interparticulaires extrêmement faibles, les champs de perturbation de chaque particule entrent en interaction ; il est dans ce cas nécessaire d'introduire la distance interparticulaire et de prendre en compte la possible percolation des vides créés autour des particules par la décohésion ;

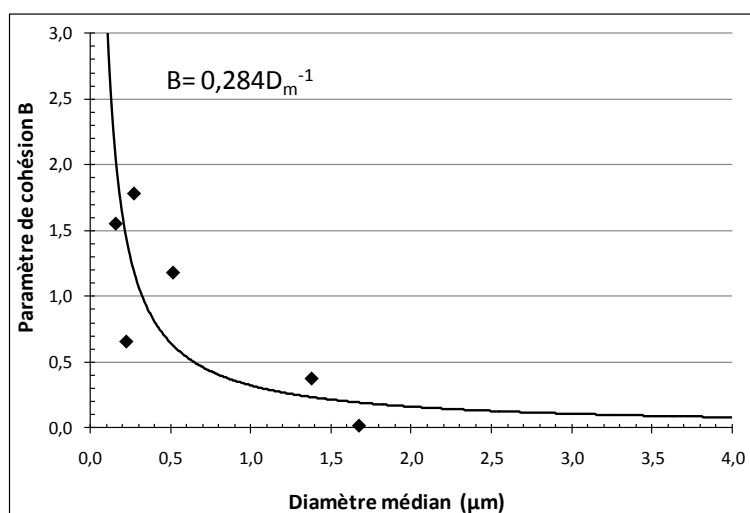


Figure 27 : relation entre le paramètre de cohésion B et le diamètre médian des agglomérats.

- nous avons utilisé dans la Figure 27 aussi bien les données obtenues pour les matériaux non-traités à l'acide stéarique que celles des matériaux traités. Százdí et al. [Száz06] et Jancar et al. [Jan90] proposent que le paramètre B dépende de facteurs liés à la charge et à l'interphase (17), où A_p et ρ_p sont la surface spécifique et la masse volumique des particules, et l et σ_{yi} sont l'épaisseur et la tenue à rupture de l'interphase. D'après leurs résultats, il ressort que le facteur le plus influent est la surface spécifique des particules. Augmenter la surface spécifique équivaut à diminuer les concentrations de contraintes à l'interface particule/matrice, la décohésion et le début de la déformation plastique sont alors retardés ;

$$B = (1 + A_p \cdot \rho_p \cdot l) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}} \quad (17)$$

- la description de Jancar se base sur la surface spécifique A_p des particules. Cette valeur est difficile à connaître pour les agglomérats présents dans le matériau final. En effet les agglomérats de particules initiaux subissent des phases d'agglomération/désagglomération durant toute la mise en œuvre. Les seules informations disponibles sur les agglomérats finaux sont leur morphologie ;

- le paramètre de cohésion B étant évalué de façon globale, les caractéristiques propres de l'interface l et σ_{yi} sont délicates à déterminer, mais il semble que les caractéristiques de l'interphase aient une action moindre que la surface spécifique des agglomérats. D'après la littérature, en fonction des modes d'études et d'estimation, l'épaisseur l est comprise entre quelques nanomètres et le micromètre [Rot03, Móc08, Lee07]. Jancar et al. [Jan90] estiment que l'épaisseur de l'interphase est de $l = 37 \text{ nm}$ pour des particules de CaCO_3 brutes et de $l = 17 \text{ nm}$ pour les mêmes particules traitées à l'acide stéarique, la granulométrie n'est pas indiquée ; la contrainte à rupture ($\sigma_{yi} = 75 \text{ MPa}$) de l'interphase est identique pour les deux types de particule. S.-H. Lee et al. [Lee07] ont mesuré une zone perturbée de $1 \mu\text{m}$ pour un système PP/fibre naturelle par des tests de nano-indentation. Cependant, ils précisent qu'il est difficile de mesurer et de comparer ces caractéristiques car la technique expérimentale influence la mesure. Avec le développement de la dynamique moléculaire, plusieurs travaux théoriques ont été entrepris pour estimer l et σ_{yi} , donnant aussi des résultats très variés.

6 Conclusions

L'objectif de ce travail était d'explorer le comportement des polymères renforcés par des nanoparticules et d'apporter des éléments aidant à comprendre leur comportement généralement en dehors des lignes directrices établies pour les matériaux chargés avec des particules de taille micrométrique. Notre axe a été d'étudier plus particulièrement la dispersion effective de particules de carbonate de calcium dans une matrice polypropylène, et les interactions et les incidences de la dispersion sur les propriétés d'usage des matériaux.

Après mise en forme, les objets présents dans la matrice sont en général des agrégats d'une dizaine de particules élémentaires fortement liées par des liaisons fortes. Dans certains cas le cisaillement de la matrice durant le compoundage et l'extrusion n'est pas suffisant pour casser les agglomérats initiaux, notamment lorsque la surface spécifique des particules est très élevée. Le stéarate de calcium favorise cette désagglomération et limite la ré-agglomération.

Ces objets ont une forme plus ou moins sphérique, avec une forme en oursin pour les particules Aiguille et Cigare, et sont réparties de manière homogène dans toute la matrice. Leur distribution en taille est définie efficacement par le duo diamètre médian/distance interparticulaire, complété si nécessaire par le coefficient d'asymétrie.

Les relations entre une particule et la matrice environnante se font à plusieurs niveaux.

Concernant la forme proprement dite des agrégats de particules, la forme en oursin obtenue avec les particules Aiguille et Cigare semble plus favorable. Elle permet d'augmenter la zone interfaciale et l'accrochage mécanique du renfort dans la matrice.

Autour de chaque particule se crée une zone de matrice perturbée, communément appelée interphase, et plus étendue que la couche de polymère adsorbée en surface des particules définissant l'interface. L'étendue de cette interphase dépend de la nature des particules, de leur forme, de leur taille et du traitement de surface. Ainsi, à l'état fondu du polymère, les agglomérats de particules de forme cubique et de taille élémentaire de 70 nm génèrent une interphase d'environ 65 nm alors qu'elle est supérieure à 200 nm avec les agrégats en oursin formés par les particules Aiguille et Cigare. Une interphase de qualité permet de transférer plus efficacement les efforts de la matrice vers la charge qui participe ainsi à la rigidité du matériau. Concernant l'écoulement de la matière solide lors d'une forte sollicitation mécanique, l'interphase sert à dissiper de l'énergie par sa déformation et par la décohésion interfaciale.

A plus grande échelle, la présence des particules entraîne une diminution de la mobilité des chaînes polymères par confinement de la matrice entre les agrégats, comme le montre l'évolution de la température de recristallisation. La distance interparticulaire est alors l'élément-clé. En effet, lorsque la distance interparticulaire diminue, la matrice se retrouve confinée et la rigidité augmente.

Il est à noter que la proportion d'interphase et de matrice perturbée, minime avec des particules micrométriques, devient une part importante d'un matériau avec des charges de l'ordre du nanomètre.

Enfin, le traitement de surface du carbonate de calcium par l'acide stéarique tend à créer un écran entre la matrice polymère et la charge. Cet effet est intéressant d'un point de vue mise en forme car le stéarate tend à abaisser la viscosité vers celle de la matrice pure. Par contre l'effet des particules est inhibé : peu d'effet nucléant de recristallisation, diminution du transfert de charge matrice/particule avec une faible amélioration du module de Young et pas de dissipation d'énergie à l'interface.

7 Perspectives

Ce travail se trouve à la jonction de plusieurs mondes : transformateur de matière première, chimiste et mécanicien. Les conclusions obtenues balayent différents aspects allant aussi bien des méthodes expérimentales qu'au comportement mécanique en passant par la mise en forme. Elles sont pour l'instant une série de constatations et de faits. Evidemment, comme

tout travail pluridisciplinaire, les perspectives sont larges et chacun peut trouver des pistes à explorer.

Du point de vue du procédé de mise en forme, l'optimisation de la dispersion en fonction des conditions de mise en forme et de mélange est un axe de travail à développer. L'objectif pour les industriels est de pouvoir établir des abaques permettant de choisir un procédé en fonction d'une propriété finale, cette propriété dépendant de la dispersion des particules de renfort.

Pour les mécaniciens, les modèles théoriques proposés pour décrire le comportement des matériaux hétérogènes ne prennent en compte que la fraction volumique de particules sans tenir compte de la morphologie du matériau alors que les résultats expérimentaux montrent des différences nettes. Introduire cette morphologie dans la description du matériau étudié paraît donc comme un objectif immédiat. De plus la perturbation locale de la matrice autour d'une particule doit aussi être mieux intégrée dans les modèles.

Cette description plus fine passe par une compréhension des phénomènes, notamment au niveau de l'interphase. Le travail qui incombe aux physico-chimistes des matériaux est de mesurer ses propriétés : épaisseur, rigidité, tenue mécanique etc... Pour se faire, des expérimentations très fines sont nécessaires, telles que la nano-indentation pour mesurer le module de rigidité et l'épaisseur de l'interphase autour d'une fibre ou d'une inclusion [Lee07, Gao02], ou l'analyse micro-thermique à l'aide d'un microscope à force atomique pour étudier la température de transition vitreuse de l'interphase [Ass02, Mal05].

Dans l'immédiat, la collaboration entamée entre le LRPMN, l'ISPA et SOLVAY SA se poursuit. M. Nabil Ouail commence un contrat de recherche post-doctoral en mai 2012, en co-direction avec Laurent Cauret (ISPA). L'objectif est de développer des méthodes robustes de mesure de la dispersion et de la granulométrie de particules dispersées ou non dans des matrices polymères. Ce contrat est co-financé par SOLVAY SA et le Conseil Général de l'Orne.

8 Références

- [Ade06] J. Adebahr, N. Ciccossillo, Y. Shekibi, D. R. MacFarlane, A. J. Hill, M. Forsyth. The *“filler-effect” in organic ionic plastic crystals: Enhanced conductivity by the addition of nano-sized TiO₂*. Solid State Ionics, Vol. 177, pp. 827–831, 2006.
- [And94] P. G. Andersen. Mixing and compounding of polymers – Theory and practice. Ed. Hanser, édité par I. Manas-Zloczower, 1994.
- [Ass02] G. V. Assche, B.V. Mele. Interphase formation in model composites studied by micro-thermal analysis. Polymer, Vol. 43, pp. 4605–4610, 2002.

- [Ave06] M. Avella, S. Cosco, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace, M.E. Errico, G. Gentile. Nucleation activity of nanosized CaCO_3 on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating. *European Polymer Journal*, Vol. 42, pp. 1548–1557, 2006.
- [Bel02] M. Bellanger. Traitement numérique du signal : théorie et pratique. Ed. Dunod, 2002.
- [Ber02] F. Berzin, B. Vergnes. A theoretical approach to solid filler dispersion in a twin-screw extruder. *Polymer Engineering & Science*, Vol. 42(3), pp. 473-481, 2002.
- [Bli00] E. D. Bliznakov, C. C. White, M. T. Shaw. Mechanical properties of blends of HDPE and recycled urea-formaldehyde resin. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, pp. 3220–3227, 2000.
- [Bou09] S. Boutaleb, F. Zaïria, A. Mesbaha, M. Naït-Abdelaziza, J. M. Gloaguenc, T. Boukharoubab, J. M. Lefebvre. Micromechanical modeling of the yield stress of polymer-particulate nanocomposites with an inhomogeneous interphase. *Procedia Engineering*, Vol. 1, pp. 217–220, 2009.
- [Bro07] C. Brosseau, W. NDong, V. Castel, J. Ben Youssef, A. Vidal. Electromagnetomechanical coupling characteristics of plastoferrites. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102(2), 2007.
- [Car05] E. S. Carreras. Stabilité en extrusion des polymères fondus. Effets de la pression et de la structure des copolymères triblocs de type ABA. Thèse de doctorat de l'Université Joseph-Fourier, Grenoble, 2005.
- [Cha02] C. M. Chan, J. Wu, J. X. Lia, Y. K. Cheung. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, Vol. 43, pp. 2981–2992, 2002.
- [Che92] J. L. Chermant. Caractérisation des poudres et des céramiques. Ed. Hermes, 1992.
- [Cho06] J. Cho, M. S. Joshi, C. T. Sun. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 1941–1952, 2006.
- [Cor06] L. Corté. Renforcement des polymères semi-cristallins. Thèse de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2006.
- [Cox52] H. L. Cox. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, Vol. 3, pp. 72-79, 1952.
- [Cox58] W. P. Cox, E.H. Merz. Correlation of dynamic and steady flow viscosities, *Journal of Polymer Science*, Vol. 28, pp. 619-622, 1958.
- [DeA01] C. DeArmitt, K. Breese. Filled polypropylene: a cost - performance comparison of common fillers. *Plastics Additives & Compounding*, Vol. 9(3), pp. 28–33, 2001.

- [Dem98] Z. Demjén, B. Pukánszky, J. Nagy. Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO_3 composites. *Composites Part A*, Vol. 29A, pp. 323–329, 1998.
- [Den01] H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, Vol. 42, pp. 9513–9522, 2001.
- [Ein56] A. Einstein. Investigations on the theory of brownian movement. Ed. Dover, 1956.
- [Ess87] J. W. Ess, P. R. Hornsby. Twin-screw extrusion compounding of mineral filled thermoplastics: dispersive mixing effects. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, Vol. 8, pp. 147–156, 1987.
- [Fu08] S. Y. Fu, X. Q. Feng, B. Laukec, Y. W. Mai. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites: Part B*, Vol. 39, pp. 933–961, 2008.
- [Gao02] S. L. Gao, E. Mäder. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites. *Composites: Part A*, Vol. 33, pp. 559–576, 2002.
- [Hal08] J. L. Halary, F. Lauprêtre, L. Monnerie, Mécanique des matériaux polymères. Ed. Belin, 2008.
- [Ham09] L. M. Hamming, R. Qiao, P. B. Messersmith, L. C. Brinson. Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of TiO_2 polymer–matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 1880–1886, 2009.
- [Jan10] J. Jancar, L. Recman. Particle size dependence of the elastic modulus of particulate filled PMMA near its T_g . *Polymer*, Vol. 51, pp. 3826–3828, 2010.
- [Jan90] J. Jancar, J. Kucera. Yield behavior of polypropylene filled with CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$. I: "zero" interfacial adhesion. *Polymer Engineering & Science*, Vol. 30(12), pp. 707–713, 1990.
- [Jan99] J. Jancar. Mineral fillers in thermoplastics I: raw materials and processing. Ed. Springer, *Advances in polymer science series*, Vol. 139, 1999.
- [Kac03] H. Kaczmarek, J. Kowalonek, D. Oldak, The influence of UV-irradiation on poly(vinyl chloride) modified by iron and cobalt chlorides. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 79, pp. 231–240, 2003.
- [Kis07] A. Kiss, E. Fekete, B. Pukánszky. Aggregation of CaCO_3 particles in PP composites: effect of surface coating. *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 1574–1583, 2007.

- [Kri72] I. M. Krieger. Rheology of monodisperse lattices. *Advanced Colloid Interface*, Vol. 3(2), pp. 111–136, 1972.
- [Laz05] A. Lazzeri, S. M. Zebarjad, M. Pracella, K. Cavalier, R. Rosa. Filler toughening of plastics. Part 1- The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃-HDPE nanocomposites. *Polymer*, Vol. 46, pp. 827–844, 2005.
- [Lee07] S. H. Lee, S. Wang, G. M. Pharr, H. Xu. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis. *Composites: Part A*, Vol. 38, pp. 1517–1524, 2007.
- [Lee99] N. J. Lee, J. Jang. The effect of fibre content on the mechanical properties of glass fibre mat/polypropylene composites. *Composites: Part A*, Vol. 30, pp. 815–822, 1999.
- [Lia98] J. Z. Liang, R. K. Y. Li. Prediction of tensile yield strength of rigid inorganic particulate filled thermoplastic composites. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 83, pp. 127–130, 1998.
- [Lin08] Y. Lin, H. Chen C. M. Chan, J. Wu. High impact toughness polypropylene/CaCO₃ nanocomposites and the toughening mechanism. *Macromolecules*, Vol. 41, pp. 9204–9213, 2008.
- [Lin10] Y. Lin, H. Chen, C. M. Chan, J. Wu. The toughness mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, Vol. 51, pp. 3277–3284, 2010.
- [Liu98] Z. H. Liu, X. G. Zhu, Q. Li, Z. N. Qi, F. S. Wang. Effect of morphology on brittle ductile transition of polymer blends: 5. The role of CaCO₃ particule size distribution in high density polyethylene/CaCO₃ composites. *Polymer*, Vol. 39(10), pp. 1863–1868, 1998.
- [Ma07] C. G. Ma, Y. L. Mai, M. Z. Rong, W. H. Ruan, M. Q. Zhang. Phase structure and mechanical properties of ternary polypropylene/elastomer/nano-CaCO₃ composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 2997–3005, 2007.
- [Mac97] M. H. Mack. Compounding highly filled polyolefins. *Plastics Engineering*, Vol. 53(4), pp. 33, 1997.
- [Mal05] S. Mallarino, J. F. Chailan, J. L. Vernet. Interphase investigation in glass fibre composites by micro-thermal analysis. *Composites: Part A*, Vol. 36, pp. 1300–1306, 2005.
- [Mar05] V. Marcadon. Effets de tailles et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers. Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, Paris, 2005.

- [McG92] P. M. McGenity, J. J. Hooper, C. D. Paynter, A. M. Riley, C. Nutbeem, N.J. Elton, J.M. Adams. Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral filler: relationship to impact strength. *Polymer*, Vol. 33(24), pp. 5215–5224, 1992.
- [Mic93] G. H. Michler. The role of interparticle distance in maximizing the toughness of high impact thermoplastics. *Acta Polymer*, Vol. 44, pp. 113–124, 1993.
- [Móc08] J. Móczó, B. Pukánszky. Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14, pp. 535–563, 2008.
- [Moo51] M. Mooney. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*, Vol. 6, pp. 162–170, 1951.
- [Mor10] M. Morcom, K. Atkinson, G. P. Simon. The effect of carbon nanotube properties on the degree of dispersion and reinforcement of high density polyethylene. *Polymer*, Vol. 51, pp. 9204–9213, 2010.
- [Nic73] L. Nicolais, L. Nicodemo. Strength of particulate composite. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 13, pp. 469, 1973
- [Nie66] L. E. Nielsen. Simple theory of stress–strain properties of filled polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 10, pp. 97–103, 1966.
- [Ora03] G. Orange, Y. Bomal. Toughening effect in highly filled polypropylene through multi-scale particle size. *European Structural Integrity Society*, Vol. 32, pp. 39–50, 2003.
- [Oth06] N. Othman, H. Ismail, M. Mariatti. Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp. 1761–1774, 2006.
- [Pig74] M. R. Piggott, J. Leidner. Misconceptions about filled polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 18, pp. 1619–1623, 1974.
- [Puk94] B. Pukánszky, K. Belina, A. Rockenbauer, F. H. J. Maurer. Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties of PP composites. *Composites*, Vol. 25(3), pp. 205–214, 1994.
- [Que06] D. Quemada. Modélisation rhéologique structurelle : dispersions concentrées et fluides complexes. Ed. Lavoisier, 2006
- [Rot03] R. N. Rethon. Particulate-filled polymer composites. Ed iSmithers Rapra, 2003.
- [Ryb91] F. Rybnikar. Interaction in the system isotactic polypropylene-calcite. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 42(10), pp. 2727–2737, 1991.
- [She99] A. V. Shenoy. Rheology of filled polymer systems: rheological principles. Ed. Kluwer Academic Publishers, 1999.

- [Sz06] L. Szdia, B. Puknszky Jr, G. Julius Vancso, Bla Puknszky. Quantitative estimation of the reinforcing effect of layered silicates in PP nanocomposites. *Polymer*, Vol. 47, pp. 4638–4648, 2006.
- [Tur88] B. Turcsnyi, B. Puknszky, F. Tdos. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 7, pp. 160–162, 1988.
- [Ver05] A. Vermogen, K. Masenelli-Varlot, R. Sgula. Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, Vol. 38, pp. 9661–9669, 2005.
- [Vil10] T. Villmow, B. Kretzschmar, P. Ptschke. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. *Polymer*, Vol. 70, pp. 2045-2055, 2010.
- [Vol89] P. H. T. Vollenberg, J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven, D. Heikens. Particle size dependence of the Young's modulus: 2. Annealing and solid-state nuclear magnetic resonance experiments. *Polymer*, Vol. 30, pp. 1663–1668, 1989.
- [Wan04] Y. Wang, W. C. Lee. Interfacial interactions in calcium carbonate/polypropylene composites: 2: effect of compounding on the dispersion and the impact properties of surface-modified composites. *Polymer Composites*, Vol. 25, pp. 451–460, 2004.
- [Wu02] C. L. Wu, M. Q. Zhang, M. Z. Rhong, K. Freidrich. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 62, pp. 1327–1340, 2002.
- [Wu85] S. Wu. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening. *Polymer*, Vol. 26(12), pp. 1855–1863, 1985.
- [Yan06] K. Yang, R. Ozisik. Effects of processing parameters on the preparation of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, Vol. 47, pp. 2849–2855, 2006.
- [Yaz06] H. Yazdani, J. Morshedian, H. A. Khonakdar, Effects of silane coupling agent and maleic anhydride-grafted polypropylene on the morphology and viscoelastic properties of polypropylene–mica composites. *Polymer Composites*, Vol. 27, pp. 491–496, 2006.
- [Zui03] W. C. J. Zuiderduin, C Westzaan, J Hutink ,R .J. Gaymans. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. *Polymer*, Vol. 44, pp. 261–275, 2003.

ESTIMATION PAR HOMOGENEISATION PSEUDO-PERIODIQUE DES COEFFICIENTS D'ELASTICITE D'UNE MATRICE POLYMERE RENFORCEE PAR DES NANOTUBES DE CARBONE

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUCTION..... | 49 |
| 1.1 | CONTEXTE | 49 |
| 1.2 | PUBLICATIONS ASSOCIEES | 49 |
| 1.3 | PROBLEMATIQUE..... | 49 |
| 2 | CONSTRUCTION DE MOTIFS REPRESENTATIFS PAR UNE APPROCHE STOCHASTIQUE | 51 |
| 2.1 | METHODE DE GRILLE ET RAFFINEMENT LOCAL..... | 51 |
| 2.2 | PROPRIETES DES CONSTITUANTS..... | 53 |
| 2.3 | INTERSECTIONS ENTRE NTC..... | 53 |
| 3 | REPRESENTATIVITE DES VER | 54 |
| 3.1 | MODELE 3D VERSUS 2D..... | 54 |
| 3.2 | DIMENSIONS EFFECTIVES D'UN NTC | 55 |
| 3.3 | INTERFACES MATRICE/NTC | 56 |
| 4 | METHODE D'HOMOGENEISATION..... | 57 |
| 4.1 | TAILLE MINIMALE DES VER ET RESPECT DE L'ISOTROPIE DU MATERIAU HOMOGENEISE..... | 57 |
| 4.2 | PERFORMANCE DU CALCUL D'HOMOGENEISATION EN FONCTION DU MAILLAGE | 59 |
| 5 | CONSTRUCTION D'UNE BASE DE DONNEES | 60 |
| 6 | PREMIERS RESULTATS | 61 |
| 7 | VALIDITE DU MODELE | 62 |
| 7.1 | CONFRONTATION DE NOTRE MODELE AVEC LA LITTERATURE..... | 62 |
| 7.2 | TRACTION NUMERIQUE..... | 64 |
| 8 | CRITERES MORPHOLOGIQUES DU RESEAU DE NTC | 65 |
| 8.1 | LONGUEUR DES NTC..... | 65 |
| 8.2 | FONCTION DE DISTRIBUTION DES LONGUEURS | 67 |
| 8.3 | DIAMETRE DES NTC..... | 67 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 8.4 | PERCOLATION DU RESEAU DE NTC | 68 |
| 8.5 | INTERSECTIONS ENTRE NTC..... | 71 |
| 8.5.1 | <i>VER sans intersections et contacts entre NTC</i> | 71 |
| 8.5.2 | <i>Modifications des intersections entre NTC</i> | 72 |
| 9 | DECOHESION INTERFACIALE..... | 74 |
| 10 | INTERPHASE ENTRE LA MATRICE ET LES NTC..... | 75 |
| 10.1 | ETENDUE DE L'INTERPHASE | 75 |
| 10.2 | PROPRIETES DE L'INTERPHASE = MATRICE DEGRADEE | 76 |
| 10.3 | PROPRIETES DE L'INTERPHASE MOYENNEE ENTRE LA MATRICE ET LES NTC..... | 78 |
| 10.4 | PROPRIETES DE L'INTERPHASE INTERPOLEE ENTRE LA MATRICE ET LES NTC | 79 |
| 11 | CONCLUSIONS..... | 80 |
| 12 | PERSPECTIVES | 81 |
| 12.1 | CONFINEMENT DE LA MATRICE..... | 81 |
| 12.2 | INTERPHASE..... | 81 |
| 12.3 | DIFFUSION SCIENTIFIQUE | 82 |
| 13 | REFERENCES..... | 82 |

1 Introduction

1.1 Contexte

Ce chapitre est consacré aux travaux sur l'estimation des propriétés effectives de matériaux composites que nous menons avec Philippe Karamian, Maître de conférences de l'Université de Caen Basse-Normandie et membre du Laboratoire de Mathématiques Nicolas Oresme (LMNO UMR CNRS 6139). Cette collaboration a débuté en 2009 par les stages de master 2 Recherche de Willy Leclerc et de master 1 de Wilfriedo Rodrigue Mescheba et s'est concrétisée en 2010 avec le début de la thèse de Willy Leclerc, sous la direction de thèse d'Alain Campbell du LMNO. Cette thèse est financée intégralement par la Région Basse-Normandie.

1.2 Publications associées

Article

W. Leclerc, P. Karamian, A. Vivet, A. Campbell. A relevant stochastic and multi-scale model to estimate the impact of CNT morphology on the elastic properties of CNT-based composites. **Soumis dans Computational Materials Sciences.**

Article-article de conférence

W. Leclerc, P. Karamian, A. Vivet, A. Campbell. Numerical evaluation of the effective elastic properties of 2D overlapping random fibre composites. **Technische Mechanik**, Vol. 32, pp. 358-368, 2012. 2nd International Conference on Material Modelling, Paris, 2011.

Articles de conférence

W. Leclerc, A. Vivet, P. Karamian. *Estimation des coefficients d'élasticité d'un matériau composite renforcé par des nanotubes de carbones.* 10^{ème} **Colloque National en Calcul des Structures**, Presqu'île de Giens, 2011.

W. Leclerc, P. Karamian, A. Vivet. Estimation par homogénéisation périodique des coefficients d'élasticité d'un matériau composite multi-échelle fibres de carbone-nanotubes de carbone. 17^{èmes} **Journées Nationales sur les Composites**, Poitiers, 2011.

W. Leclerc, A. Campbell, A. Vivet, P. Karamian. Estimation des coefficients d'élasticité de matériaux composites renforcés par des nanotubes de carbone multiparois. 20^{ème} **Congrès Français de Mécanique**, Besançon, 2011.

1.3 Problématique

Malgré de nombreuses tentatives expérimentales, les propriétés mécaniques obtenues par des matériaux composites polymère/nanotubes de carbone (NTC) sont en deçà des attentes

fondées sur les propriétés à priori exceptionnelles des NTC et sur des prévisions basées sur les lois classiquement utilisées pour prédire le comportement des matériaux composites à l'échelle macroscopique (loi des mélanges, bornes, schéma auto-cohérent ...). Hormis les problèmes de mise en œuvre inhérents à la manipulation de particules nanométriques, il s'avère que ces lois physiques macroscopiques ne peuvent plus être appliquées. Plusieurs techniques de modélisation ont été proposées pour répondre à ce problème, par exemple en utilisant la méthode des éléments finis [Liu03, Li03, Kal06] ou en combinant dynamique moléculaire, modèle élément fini poutre et mécanique des milieux continus [Ode03]. Ces études donnent des résultats pertinents mais ne prennent pas en compte la variabilité des paramètres descriptifs des NTC (longueur, diamètre) ainsi que la distribution spatiale des NTC (orientation plus ou moins aléatoire, agglomération). Dans ce sens, des approches stochastiques ont été proposées [Sho10, Spa08].

Nous présentons une approche novatrice dans la modélisation et le calcul des propriétés effectives des nanocomposites. La représentativité des VER constitue une difficulté majeure dans la modélisation des nanocomposites, particulièrement lorsque les renforts ont des facteurs de forme élevés comme les NTC. Un VER parfaitement descriptif doit être basé sur des éléments de taille inférieure au diamètre des NTC. En même temps, pour être parfaitement représentatif, ce VER doit être de dimension au moins supérieure à 100 fois la longueur d'un NTC. On comprend aisément qu'il serait alors extrêmement difficile à construire et lourd à manipuler d'un point de vue numérique.

Notre démarche consiste donc non pas à construire des VER parfaits mais à générer un échantillonnage de VER de faibles dimensions et faciles à manipuler. Par conséquent, pour chaque valeur prise par la variable étudiée, nous générons une grande quantité de VER dont les caractéristiques globales sont identiques mais dont la distribution locale varie. Cette série de VER représentent une série d'observation dont le comportement moyen peut être considéré comme une approximation assez fiable des propriétés mécaniques du matériau composite.

De plus cette méthode permet d'étudier le rôle de la morphologie du réseau de NTC. Alors qu'un arrangement local particulier de NTC est noyé dans le comportement moyenné d'un VER de grande taille, nous pouvons obtenir directement les propriétés associées à ce motif et les comparer aux autres VER.

Dans un premier temps, nous construisons donc des motifs VER suffisamment représentatifs de la matrice renforcée en NTC. Les distributions des différents paramètres décrivant les NTC tels que l'orientation, la longueur, le diamètre et la répartition spatiale des nanoparticules se font alors, au choix de l'utilisateur, de façon déterministe ou aléatoire relativement à une

distribution donnée (lois normale, uniforme, log-normale,...). Le maillage éléments finis du motif est réalisé via le logiciel Cast3M [Cas] et des outils de raffinement local.

Dans un deuxième temps, les propriétés macroscopiques de chaque VER sont obtenues par un calcul d'homogénéisation périodique.

Enfin, à partir de la base de données ainsi constituée, nous effectuons une étude statistique globale dont le but est, d'une part, de mieux cerner les paramètres influant sur les propriétés élastiques du matériau renforcé et, d'autre part, de mieux comprendre les disparités entre 2 VER générés dans des conditions identiques.

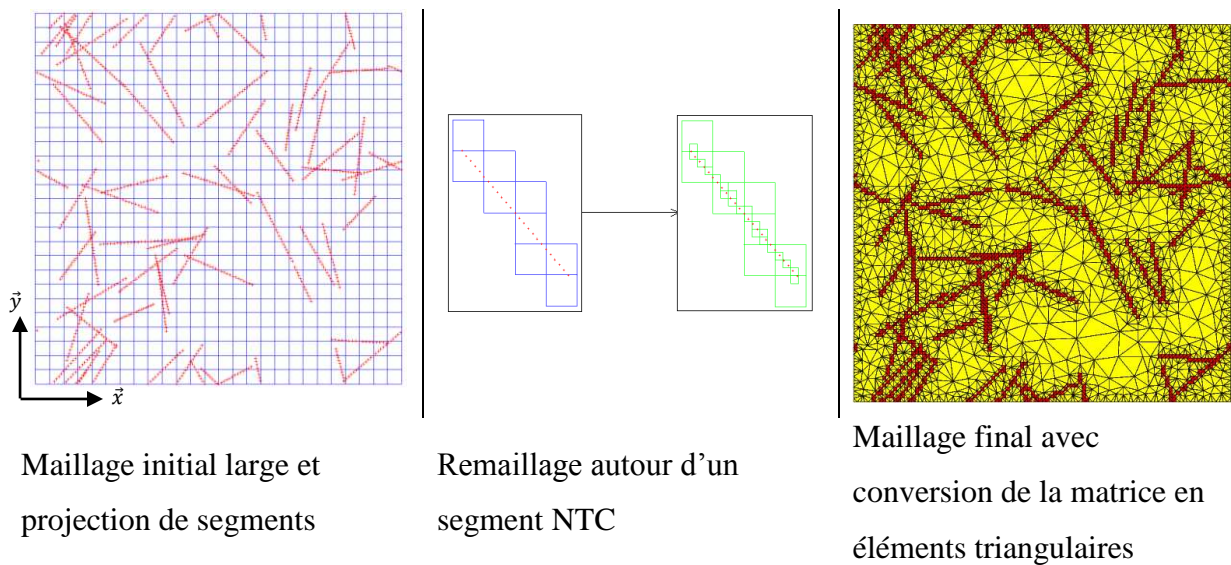


Figure 1 : méthode de construction d'un VER avec une répartition spatiale et une orientation aléatoire des NTC (jaune = matrice, rouge = NTC).

2 Construction de motifs représentatifs par une approche stochastique

2.1 Méthode de grille et raffinement local

Notre modélisation se base sur l'utilisation d'une grille initiale relativement grossière à base de quadrangles QUA4 sur laquelle nous projetons les nanotubes de carbone sous la forme d'éléments segmentaires (Figure 1). La taille de ce 1^{er} maillage est fonction du degré de raffinement de la 2^{ème} phase du maillage. Ces segments sont générés suivant plusieurs paramètres : position du centre, longueur, orientation et agrégation. Ces paramètres peuvent être fixés ou suivre des lois de distribution statistique (normale, log-normale, uniforme ...). D'un point de vue expérimental, il semble que la loi log-normale soit la plus pertinente pour

décrire la distribution des caractéristiques d'un lot de particules, telles que le diamètre de particules en poudre [Che92] ou la longueur des NTC [Kra11]. Nous utiliserons cependant principalement la loi normale car elle est plus simple à interpréter. Il faut noter qu'un NTC touchant un bord est prolongé sur le bord opposé et, pour assurer la périodicité, tout élément de bord est reproduit par symétrie sur le côté opposé.

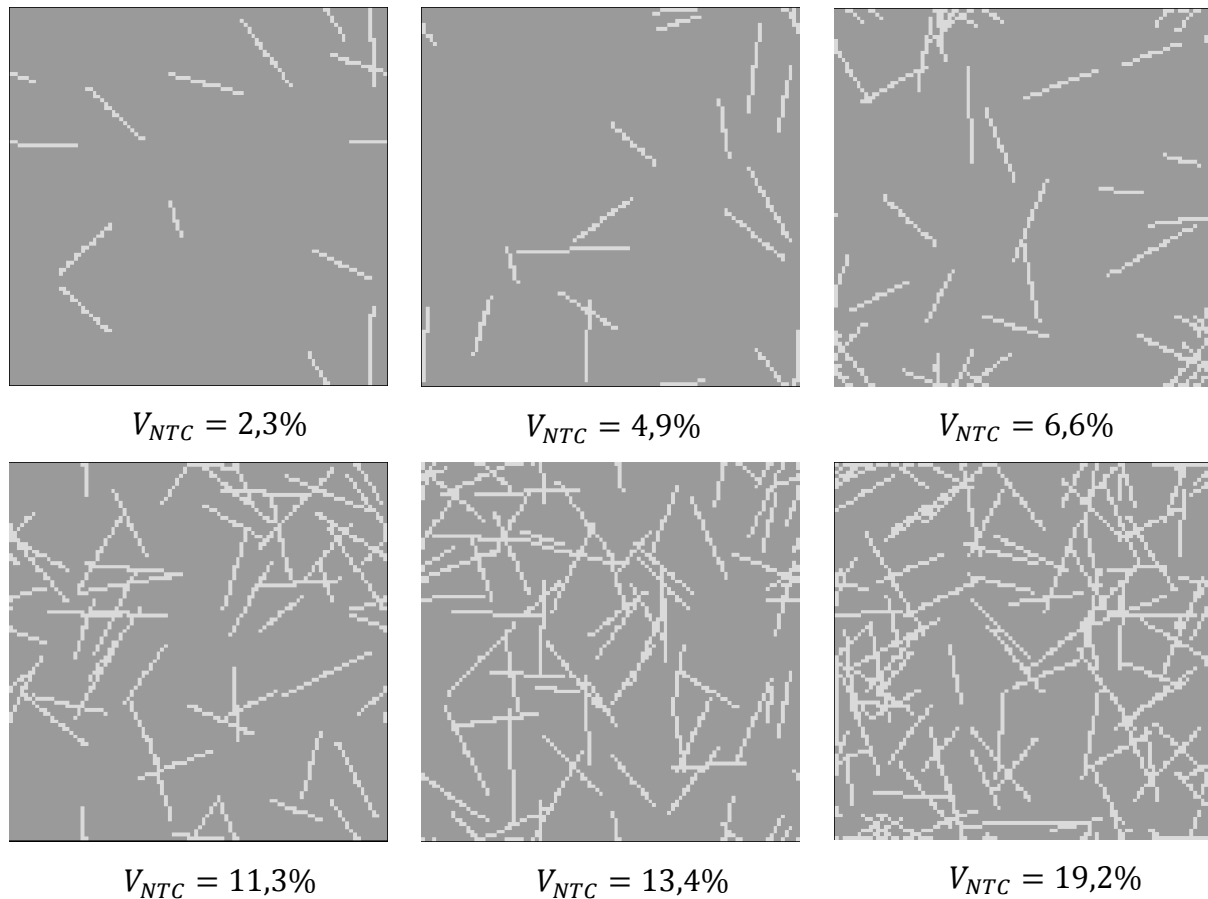


Figure 2 : exemples de VER.

Les éléments surfaciques contenant les segments sont alors soumis à un raffinement local, inspiré des méthodes de raffinement global [Ber89], permettant au final de récupérer des quadrangles avec une taille égale au diamètre du NTC (Figure 1). Un nanotube de carbone est alors décrit par un ensemble continu d'éléments QUA4, en contact par un côté ou un sommet. Les éléments quadrangles QUA4 sont ensuite convertis en éléments triangulaires linéaires à trois nœuds TRI3. Les éléments TRI3 offrent à priori un rapport précision sur temps de calcul plus intéressant (Cf Paragraphe 4.2). A partir du maillage des NTC, la matrice est reconstruite et maillée en éléments TRI3 (Figure 2).

Cette méthode de génération de VER par remaillage local autour des NTC s'avère particulièrement performante. Le temps nécessaire pour générer un maillage à partir d'une grille initiale dont la taille est égale au diamètre d'un NTC est environ 100 fois supérieur au temps nécessaire avec une grille de taille égale à 8 fois le diamètre d'un NTC.

2.2 Propriétés des constituants

La matrice est considérée comme élastique isotrope ($E = 4,2 \text{ GPa}$ et $\nu = 0,35$), ces valeurs sont représentatives des résines époxy couramment utilisées dans le domaine des composites haute-performance. Les propriétés mécaniques des NTC font l'objet d'intenses recherches, aussi bien théoriques [Li03, Sei06] qu'expérimentales [Won97, Sal99], avec des résultats fortement dépendant des moyens d'études et de la nature des NTC étudiés ou modélisés (mono ou multi-parois, chiralité, défauts structuraux). Il apparaît qu'un consensus se dégage autour d'une rigidité longitudinale de l'ordre de 1 TPa . La rigidité transversale dépend du nombre de parois du NTC et tend pour des NTC multi-parois épais vers une valeur de l'ordre de la moitié de la rigidité longitudinale [Lu97]. Après une synthèse des valeurs bibliographiques, nous avons choisi un comportement isotrope transverse pour les NTC avec $E_l = 1,05 \text{ TPa}$, $E_t = 0,6 \text{ TPa}$, $G_{lt} = 0,45 \text{ TPa}$ et $\nu_{lt} = 0,25$.

2.3 Intersections entre NTC

L'intersection entre 2 NTC est un problème complexe à modéliser. D'un point de vue physique, lors de leur synthèse les NTC ne sont pas des tubes cylindriques parfaits (Figure 3). En fonction des conditions de synthèse, de nombreux défauts de structure et de forme peuvent apparaître [Cha02]. Les NTC peuvent être fourchus, former des nœuds ... Alors que la structure d'un NTC parfait est à peu près définie, la structure et les propriétés sous-jacentes de ces nœuds de séparation ou d'intersection sont beaucoup moins claires. Hormis ces NTC synthétisés avec des formes complexes, lors de l'incorporation des NTC dans la matrice, 2 NTC indépendants en contact ne fusionnent pas, ils interagissent par des liaisons faibles de type Van der Waals. Notre modélisation de type 2D représente une coupe du matériau composite. Il nous faudrait, pour être parfaitement exhaustif, distinguer les intersections correspondant aux nœuds des NTC complexes des intersections correspondant aux croisements de NTC indépendants. La question des propriétés des éléments d'intersection est une question ouverte. L'intersection est-elle un nouveau matériau dont les propriétés sont une somme des 2 NTC, une moyenne des 2, celle d'un NTC unique mais avec quelle orientation ?

Nous avons choisi d'affecter une priorité en fonction de l'ordre de création des NTC durant le maillage du VER, l'intersection entre 2 NTC est de même nature que le 1^{er} NTC créé.

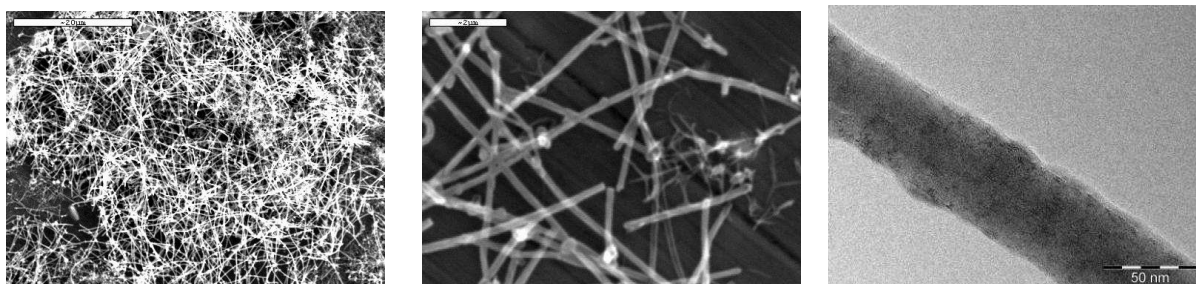


Figure 3 : micrographies MEB et TEM de nanotubes de carbone.

3 Représentativité des VER

3.1 Modèle 3D versus 2D

Notre approche se base sur des motifs construits dans un plan. Ceci se justifie par la difficulté de générer et de travailler avec des maillages 3D. L'équipe de Martin Lévesque travaille sur des VER 3D [Mou11]. A moyen de calcul équivalent, un seul de leurs VER, qui est loin d'être représentatif (faible dimension, aucune intersection entre NTC), nécessite un temps de calcul de l'ordre de 4 jours alors que nous traitons plusieurs centaines de VER en une dizaine d'heures.

De plus, nous avons fait le choix de ne pas introduire de NTC dont l'axe principal serait en dehors du plan d'étude. Dans le matériau réel les NTC sont orientés dans toutes les directions de l'espace. Au travers d'une première étude d'exploration de notre démarche de travail, nous nous sommes intéressés au rôle relatif dans le renforcement de trois orientations particulières de NTC (Figure 4). A nombre de NTC égal dans les 3 directions, les NTC perpendiculaires ne constituent qu'une très faible fraction de la surface du plan d'étude. De plus les NTC étant isotrope transverse, ces NTC perpendiculaires au plan ont des propriétés mécaniques inférieures aux NTC du plan. Au final les NTC perpendiculaires au plan ont une influence très faible.

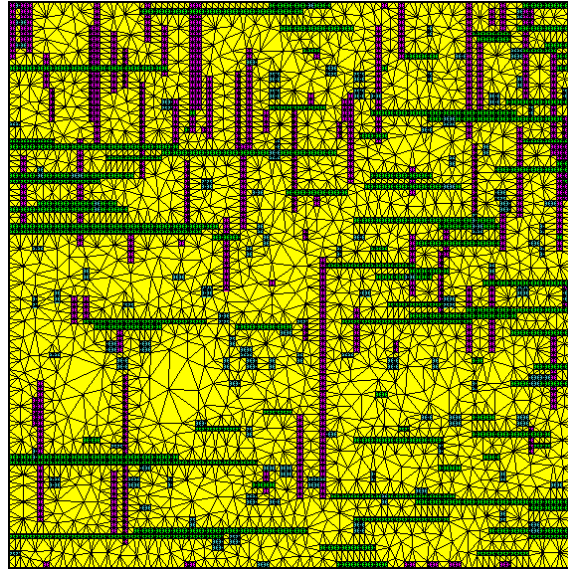


Figure 4 : maillage de VER avec trois orientations de NTC.

3.2 Dimensions effectives d'un NTC

Notre choix de modélisation, basée sur une méthode de grille, entraîne une modélisation des NTC sous la forme d'une suite d'éléments QUA4 subdivisés en TRI3. Lorsque l'orientation d'un NTC n'est pas portée par l'axe \vec{x} ou \vec{y} du plan, il a une forme dite « en escalier » (Figure 5).

La question qui se pose cependant est celle des caractéristiques géométriques réelles des NTC maillés. Sur la Figure 5. à titre d'exemple, à partir d'un segment de longueur $3d$, on obtient 5 NTC de morphologie différente :

- longueur et surface effectives. Leurs variations sont cependant mineures. Les NTC étant beaucoup plus longs que sur l'exemple de la Figure 5, leur longueur effective reste assez proche de la longueur du segment initial, il en est de même pour leur surface ;
- diamètre effectif. Il est possible de recalculer pour chaque NTC le diamètre équivalent d'un maillage parfait de surface et longueur identiques. La disparité s'amplifie et le diamètre équivalent d'un NTC, en fonction de son orientation spatiale, varie entre d et $1/\sqrt{2}d$;
- périmètre effectif. Il est complètement dépendant du maillage réalisé et peut varier du simple au double ;
- orientation angulaire effective. Elle peut être légèrement différente de celle du segment initial.

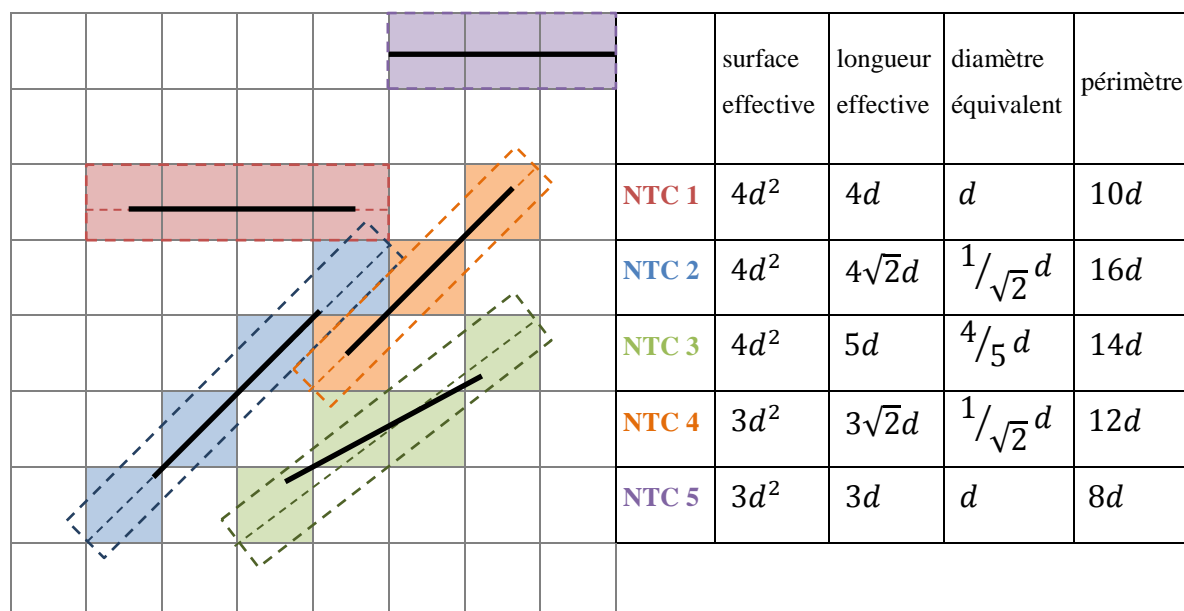


Figure 5 : maillage de 5 NTC sur une grille de taille d à partir d'un même segment de longueur $3d$.

La variabilité des caractéristiques des NTC est donc introduite de deux façons dans notre modèle : par la distribution statistique des propriétés servant à générer les segments de définition des NTC et par la technique de maillage. Si la première source est définie et choisie, la deuxième n'est pas maîtrisée. Elle est cependant bien plus faible, sauf pour le périmètre effectif, et ne devrait pas modifier fondamentalement la distribution choisie pour les caractéristiques des NTC. Il serait possible de recalculer les caractéristiques de chaque NTC et ainsi d'obtenir la distribution effective des caractéristiques de la population de NTC de chaque VER.

Les nanotubes sont souvent imaginés et représentés comme des tubes parfaitement cylindriques et parfaitement rectilignes. La réalité est souvent plus complexe (Figure 3). Un NTC n'est pas parfait, ses frontières sont difficiles à définir et sa section peut varier. Notre modélisation, qui de premier abord peut sembler assez grossière, s'avère, après réflexion, capable de reproduire une partie de l'imperfection des NTC. Les NTC les moins bien modélisés sont alors les NTC orientés selon l'axe \vec{x} ou \vec{y} , car ils sont maillés comme étant parfaitement lisses.

3.3 Interfaces matrice/NTC

L'interface est rarement prise en compte dans les modèles basés sur la mécanique des milieux continus alors qu'elle intervient dans le transfert de charge entre la matrice et une particule.

Une interface faible réduira l'efficacité de renforcement des NTC. Pour l'instant, nous nous basons sur une interface parfaite et sur la continuité des déplacements aux interfaces entre 2 matériaux.

Il faut noter que la notion d'interface n'est pas forcément la plus pertinente à utiliser. Des études expérimentales montrent clairement qu'une particule perturbe la matrice polymère qui l'entoure [Gao02]. Premièrement, cette perturbation est fonction des liaisons qui se créent entre la particule et la matrice. Deuxièmement, la particule elle-même par sa présence perturbe l'organisation des cristallites de la matrice polymère. L'étendue de cette interphase dépend de la nature et des traitements de préparation de la matrice et des particules (fonctionnalisation, enrobage, surfactant ...), des possibles liaisons entre ces 2 éléments et du procédé d'élaboration.

4 Méthode d'homogénéisation

La procédure d'homogénéisation adoptée est basée sur une approche classique, dite périodique à double échelle [16 - 17].

Cette méthode d'homogénéisation implique qu'un rapport d'échelle, en général 0,01, soit respecté entre les constituants élémentaires, le VER et le matériau dans sa globalité. Avec un VER de l'ordre du μm , cela semble réaliste pour le rapport entre ce dernier et le matériau massif. Pour le VER et les NTC, ce rapport d'échelle est respecté du point de vue du diamètre des NTC (de l'ordre de la dizaine de nm), mais il n'est pas respecté si l'on se base sur la longueur des NTC (de l'ordre de la centaine de nm).

Une deuxième condition nécessaire à un procédé d'homogénéisation est la représentativité et la périodicité du VER. Les VER utilisés ici ne constituent pas la période élémentaire du matériau composite. En effet, lors de la construction d'un VER les NTC et leurs caractéristiques sont distribués de manière aléatoire selon une densité de loi de probabilité connue à l'avance. On obtient donc une variabilité d'un VER à l'autre. On considère cependant qu'un motif représente assez fidèlement la matrice renforcée par les nanotubes pour obtenir un résultat exploitable mais non représentatif à lui seul du comportement du matériau.

4.1 Taille minimale des VER et respect de l'isotropie du matériau homogénéisé

La matrice des souplesses obtenues par homogénéisation dépend de 5 coefficients (1). Si un VER est constitué d'un nombre suffisant de NTC et la répartition de ces NTC est

suffisamment aléatoire, le matériau homogénéisé décrit assez fidèlement un matériau homogène et ayant un comportement isotrope dans le plan d'étude.

$$S = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & 0 \\ -\frac{\nu_{yx}}{E_y} & \frac{1}{E_y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Cependant, afin d'optimiser les temps de calcul, il est utile que la taille du VER soit la plus faible possible tout en assurant la condition d'isotropie. Pour estimer cette taille nous avons comparé l'évolution des modules de Young E_x et E_y , déterminés dans les 2 directions du plan (Figure 1), en fonction de la taille du VER pour un cas de répartition homogène et à direction totalement aléatoire (Figure 6). L'écart décroît rapidement en fonction de la largeur du motif. Une taille de $2 \mu m$ permet d'obtenir un comportement isotrope avec une marge d'erreur de moins de 1,5%. Le module de Young utilisé dans le reste du document sera la moyenne de E_x et E_y .

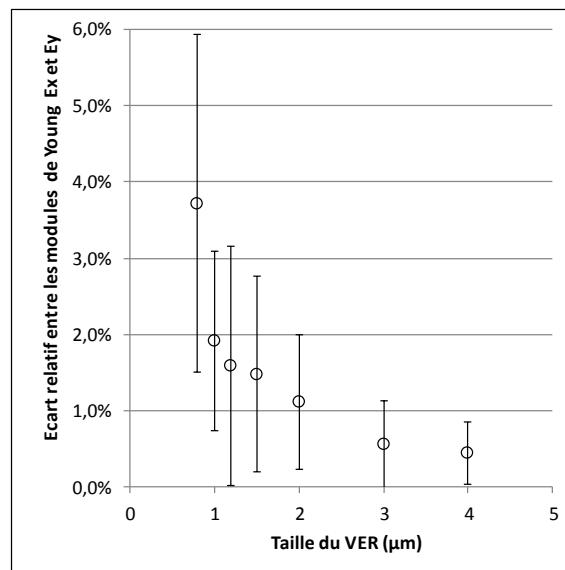


Figure 6 : écart relatif (en %) entre les deux modules de Young pour différentes dimensions du VER. Chaque point est la moyenne de l'écart obtenu avec plusieurs VER différents. Les barres verticales donnent l'écart-type.

4.2 Performance du calcul d'homogénéisation en fonction du maillage

La génération d'un VER par la méthode de remaillage local permet d'obtenir des maillages fins des NTC et autour des NTC et plus larges pour le reste de la matrice. Cette méthode permet un gain considérable sur le temps de maillage (Cf Paragraphe 2.1). En dehors du temps de construction d'un VER, le temps de résolution du problème d'homogénéisation doit être considéré. Les performances de maillages à base de TRI3, TRI6 et QUA4 pour les NTC sont comparées avec 3 séries comprenant chacune de 100 à 300 VER. Une quatrième série avec un maillage à base de TRI3 raffiné (taille des éléments divisée par 4) complète l'étude. Toutes les séries ont été générées avec les paramètres suivants :

| | |
|----------------------|--|
| diamètre NTC | fixe $\phi_{NTC} = 20 \text{ nm}$ |
| longueur NTC | suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$ |
| orientation spatiale | aléatoire |
| position spatiale | aléatoire |
| taux de charge | V_{NTC} aléatoire entre 0 et 25% |

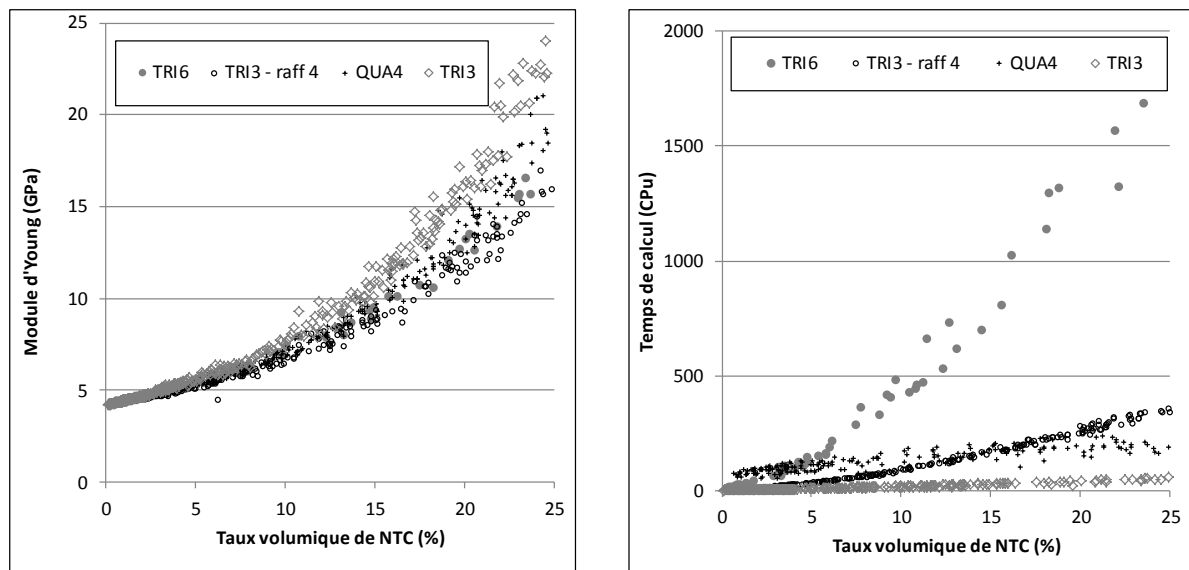


Figure 7 : comparaison des performances de maillage à base de TRI3, TRI6 et QUA4.

Les résultats obtenus sont relativement proches les uns des autres pour les quatre maillages (Figure 7), l'analyse des résultats $E = f(V_{NTC})$ sera développée dans la suite du document. Jusqu'à $V_{NTC} \sim 5\%$, l'écart relatif des maillages TRI6, QUA4, TRI3_{raffinés} par rapport aux TRI3 est inférieur à 5%. Passé le taux $V_{NTC} \sim 10\%$, la forme exponentielle des courbes amplifie les écarts qui atteignent respectivement 25%, 16% et 30% à $V_{NTC} = 25\%$.

Pour le temps de calcul d'homogénéisation, les modèles à base de TRI3 sont naturellement les plus rapides. Le temps de calcul varie linéairement avec le taux de NTC, 2 s à $V_{NTC} = 1\%$ et atteignant 60 s à $V_{NTC} = 25\%$. De la même façon, pour les VER QUA4, le temps de calcul passe de 80 à 200 s. Avec les modèles TRI6, le temps de calcul augmente de façon exponentielle dès que $V_{NTC} > 5\%$. Le temps passe alors de 20 s à 1800 s. Les VER TRI3_{raffinés} ont un comportement intermédiaire, proche des modèles TRI3 à faible taux de NTC (6 s à $V_{NTC} = 1\%$) et de l'ordre des modèles QUA4 pour les taux plus élevés (400 s à $V_{NTC} = 25\%$).

En partant de l'hypothèse que les modèles TRI6 et QUA4, à priori plus précis, sont les plus proches de la solution exacte, les modèles raffinés sont une solution pertinente offrant le meilleur compromis précision/temps. Ils sont à privilégier lorsque le nombre de VER étudiés est assez faible. Les maillages à base de TRI3 nous apparaissent donc comme les plus adaptés à notre cahier des charges, qui est de générer et traiter un grand nombre de VER. La précision du résultat final sera donnée par le nombre de VER étudiés.

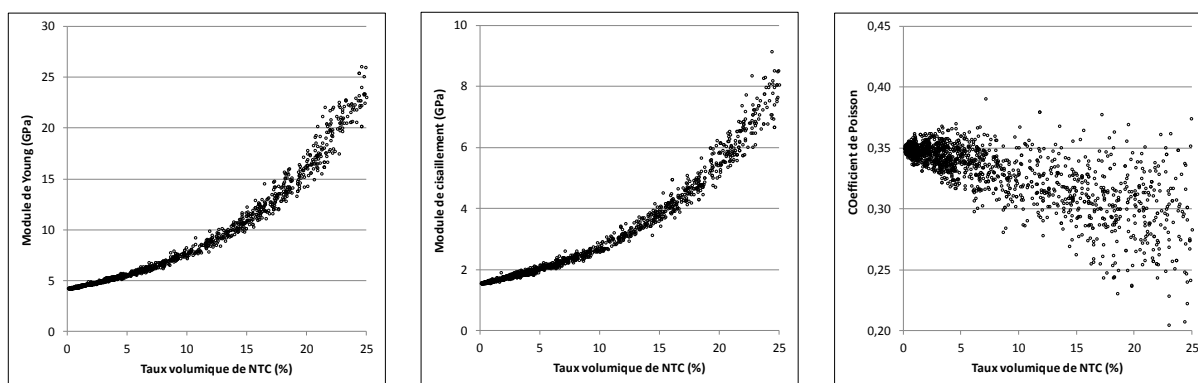


Figure 8 : coefficients d'élasticité en fonction du taux volumique de NTC pour une distribution aléatoire des NTC.

5 Construction d'une base de données

Etant donné que la construction d'un VER comprend une partie aléatoire, deux VER générés avec des conditions initiales identiques peuvent avoir des morphologies différentes. Les propriétés homogénéisées du VER dépendant fortement de la morphologie du réseau de NTC, il est nécessaire de construire une base de données la plus large possible en faisant varier les paramètres descriptifs du réseau de NTC et en procédant à des répétitions de génération dans des conditions similaires.

Une étude statistique de cette base de données permet de mieux cerner le rôle de chacun des paramètres utilisés pour décrire/générer le VER.

Les paramètres variables dans la base de données sont, pour le NTC, la longueur, le diamètre, l'orientation spatiale (aléatoire ou une direction précise), la répartition dans le plan (définie par la position des centres de gravité de chaque NTC). Il est important de noter que chacun de ces paramètres peut prendre une valeur fixe choisie ou être distribué autour de cette valeur suivant une loi gaussienne, log-normale ...

Les propriétés élastiques de la matrice et des NTC sont constantes, ainsi que la taille du VER fixée à $2 \mu m$.

6 Premiers résultats

Un ensemble de 1700 VER a été généré avec les paramètres suivants :

| | |
|----------------------|--|
| diamètre NTC | fixe $\phi_{NTC} = 20 \text{ nm}$ |
| longueur NTC | suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$ |
| orientation spatiale | aléatoire |
| position spatiale | aléatoire |
| taux de charge | V_{NTC} aléatoire entre 0 et 25% |

Pour les modules de Young et de cisaillement, l'ensemble des résultats forme un nuage de points ayant une forme parabolique avec une forte inflexion à partir de $V_{NTC} = 15\%$ (Figure 8). Pour le coefficient de Poisson, les résultats semblent plus dispersés.

Pour un taux volumique V_{NTC} donné le module n'est pas constant. On retrouve ici la non-représentativité de chaque VER et l'importance de la morphologie du réseau de NTC.

Sur la Figure 9, les valeurs de E sont rangées par classe de V_{NTC} (0 – 1%, 1 – 2%, etc) ce qui permet de calculer la valeur moyenne \bar{E} de chaque classe ainsi que l'écart-type σ et l'écart-type relatif $C_v = \frac{\sigma}{\bar{E}}$. La dispersion des modules autour de la valeur moyenne devient de plus en plus importante lorsque le taux de NTC augmente. A faible taux de NTC, les NTC sont noyés dans la matrice et celle-ci reste l'élément majeur du matériau homogénéisé. Lorsque le taux augmente, le renforcement par les NTC se développe. La morphologie du réseau de NTC devient de plus en plus prépondérante. Premièrement, les intersections entre les différents nanotubes deviennent de plus en plus nombreuses et modifient le comportement. Deuxièmement, le nombre de NTC augmentant, ils sont alors en contact et forment donc des NTC de diamètre ou de longueur nettement supérieur aux caractéristiques initiales.

Même si l'on observe dans certains cas extrêmes des écarts de 10% entre les modules E_x et E_y , d'après un test de Student, seules 4 classes sur 25 (5 – 6%, 6 – 7%, 20 – 21% et 21 – 22%) présentent un risque supérieur à 5% que l'égalité des 2 modules de Young, c'est-à-dire l'isotropie du matériau dans le plan, ne soit pas respectée, ce que nous considérons comme acceptable.

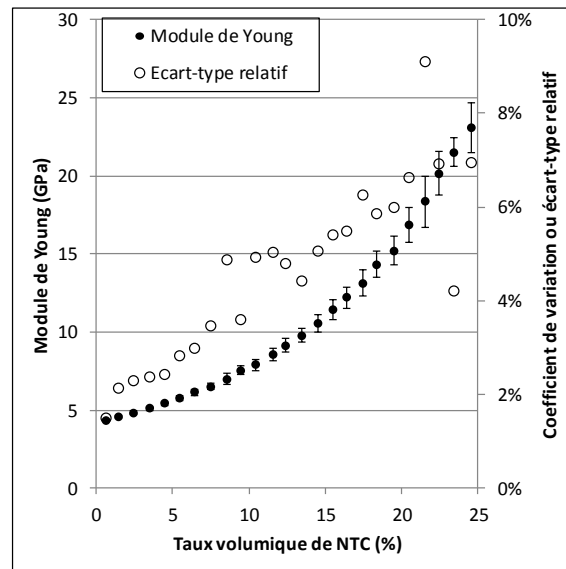


Figure 9 : évolutions du module de Young et de l'écart-type relatif par classe de taux volumique de NTC.

7 Validité du modèle

7.1 Confrontation de notre modèle avec la littérature

Un nombre important de modèles micromécaniques a été développé pour prédire le module de rigidité des matériaux composites. Ces modèles se basent et associent les concepts des lois des mélanges en parallèle et en série, la résolution du problème d'une inclusion dans une matrice infinie [Ker56, Chr79] et des approches phénoménologiques [Pig02]. Sans rentrer dans le détail de tous ces modèles, leurs prédictions encadrent le nuage de points obtenus par notre méthode d'homogénéisation (Figure 10). Les approches basées sur une loi des mélanges des propriétés des composites en fibre longue surestiment largement, tandis que les modèles d'inclusions sphériques sous-estiment. Les courbes plus proches sont obtenues avec deux approches complètement différentes.

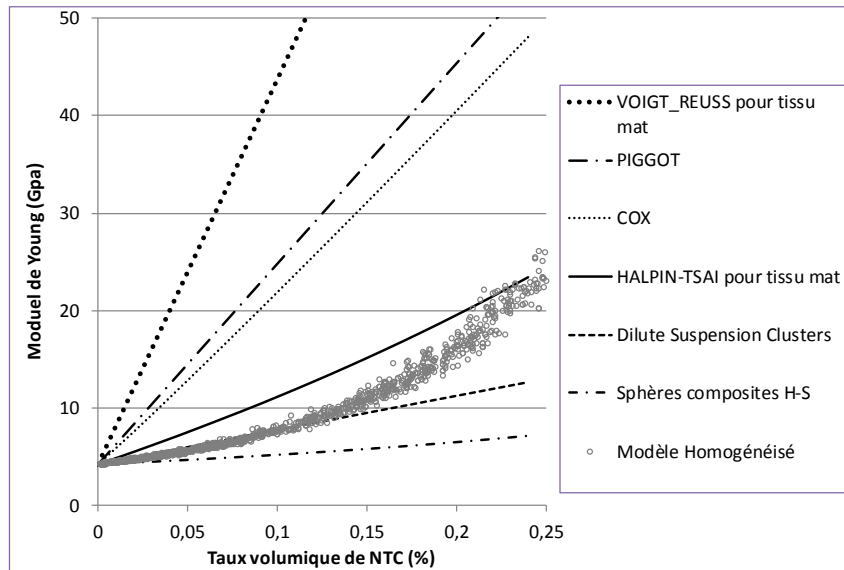


Figure 10 : comparaison de notre méthode et de différents modèles et bornes d'estimation du module de Young pour une distribution aléatoire des NTC.

La première est la loi des mélanges pour tissu de type mat à fibres courtes [Pig02]. Elle utilise les modules de rigidité longitudinale et transversale d'un tissu de type unidirectionnel à fibres longues obtenus par les équations de Halpin-Tsai [Guz07].

La deuxième est proposée par Guzman et al. [Guz07]. Il s'agit d'une homogénéisation en 2 étapes d'un matériau composé de clusters de NTC dispersés dans une matrice. Les propriétés d'un cluster de NTC sont obtenues par le modèle des cylindres composites. Ensuite, chaque cluster est considéré comme une particule sphérique. Les propriétés finales du composite sont déterminées par le modèle des sphères composites de Hashin-Strickman.

Une approche plus complexe est proposée par Odegard et al. [Ode03, Ode05] avec un modèle à plusieurs étapes. A partir de simulations de dynamiques moléculaires, ils construisent un modèle de type poutre d'un nanotube mono-paroi entouré par une couche de polymère. Ce treillis est ensuite approximé par une fibre équivalente obéissant aux lois de la mécanique des milieux continus. Enfin, le comportement du composite est déterminé avec les lois classiques de la micro-mécanique et le schéma autocohérent de Mori-Tanka où la fibre équivalente est considérée comme une inclusion. Leurs simulations sont basées sur des nanotubes mono-parois de diamètre et de longueur plus faibles. Ils obtiennent aussi une inflexion de la courbe $E = f(V_{NTC})$, alors que la plupart des modèles micromécaniques donnent une courbe relativement linéaire.

7.2 Traction numérique

Les essais de traction numérique consistent à reproduire numériquement un essai de traction expérimental. Pour limiter les effets liés à un encastrement, le maillage est soumis à un déplacement imposé sur une de ces extrémités, tandis que l'extrémité opposée est bloquée en déplacement dans la direction de chargement (Figure 11). En imposant des déplacements U_y nuls sur le bord inférieur du maillage on assure l'isostatisme et la solvabilité du problème. Il faut noter que cette dernière condition équivaut à imposer une symétrie du maillage par rapport au bord inférieur.

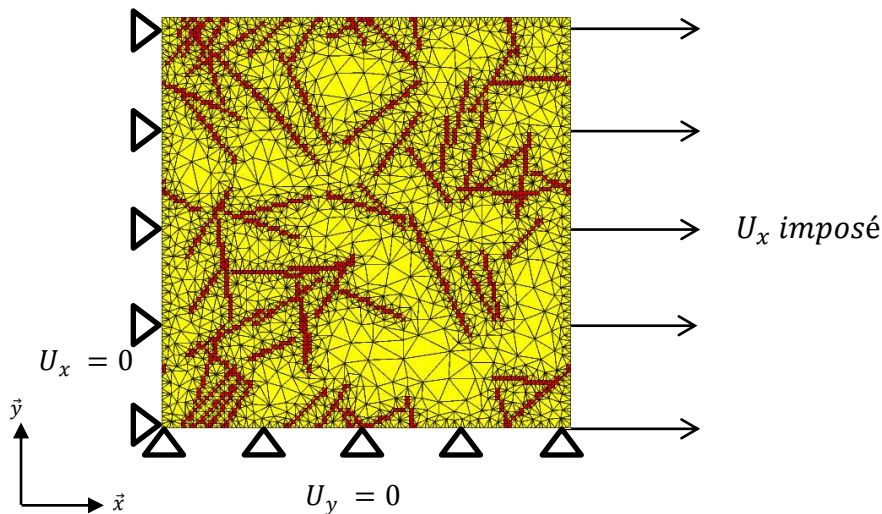


Figure 11 : conditions aux limites imposées pour un essai de traction numérique.

Les dimensions du maillage de l'essai de traction numérique doivent être supérieures à celle du VER d'homogénéisation. En effet, avec un maillage de même dimension, des discontinuités importantes apparaissent dans les résultantes d'action mécanique sur les frontières. Ces discontinuités sont liées à la présence des NTC et au gradient qu'ils engendrent dans la rigidité du matériau. L'estimation du module de rigidité est alors perturbée. Il est donc nécessaire de travailler avec des maillages de taille supérieure. Après différents tests, des maillages constitués de 4 VER identiques et juxtaposés sont un bon compromis entre temps de calcul et précision des résultats.

Les modules de Young E_x obtenus par homogénéisation et traction numérique sont comparés sur la Figure 13 pour un ensemble de 638 VER. Ces VER ont été obtenus dans des conditions similaires au paragraphe 6 ci-dessus. Les résultats de traction numérique sont plus dispersés que ceux d'homogénéisation mais la tendance est identique. Pour limiter la dispersion il faudrait augmenter la taille des VER, ce qui deviendrait prohibitif en temps de calcul et à

l'opposé de notre démarche de travail qui est d'avoir une approche statistique d'observations partiellement représentatives.

La traction numérique pouvant être considérée comme une observation vraie du comportement des VER, la validité de notre méthode de calcul est donc très satisfaisante.

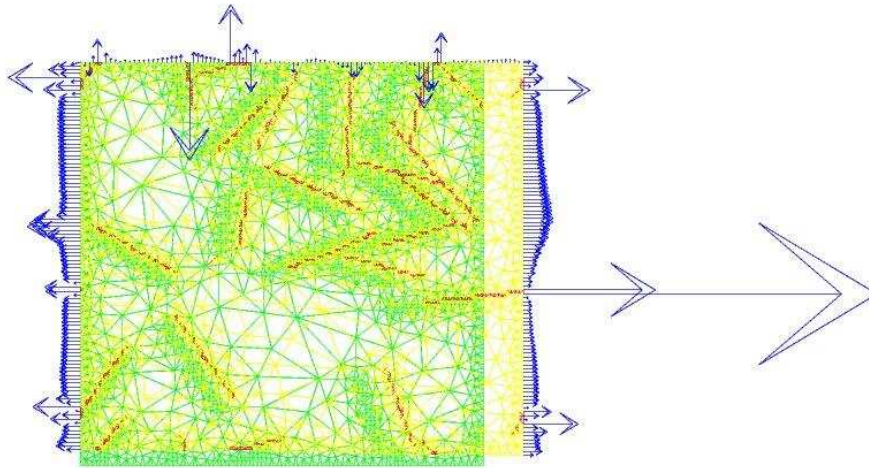


Figure 12 : déformée du VER et discontinuités des efforts résultants sur ses frontières.

8 Critères morphologiques du réseau de NTC

Le renforcement est lié aux propriétés des particules et à la qualité de leur dispersion. En complément des attributs physiques propres des particules, nous avons étudié deux critères morphologiques, la percolation et les intersections entre NTC.

8.1 Longueur des NTC

L'influence de la longueur des NTC est étudiée à partir d'une série de 712 VER générés avec les conditions suivantes :

| | |
|----------------------|--|
| diamètre NTC | fixe $\varnothing_{NTC} = 20 \text{ nm}$ |
| longueur NTC | loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}}$ variant de 50 à 600 nm et $\sigma_{NTC} = \frac{\overline{L_{NTC}}}{5}$ |
| orientation spatiale | aléatoire |
| position spatiale | aléatoire |
| taux de charge | $V_{NTC} = 5\% \pm 0,3$ |

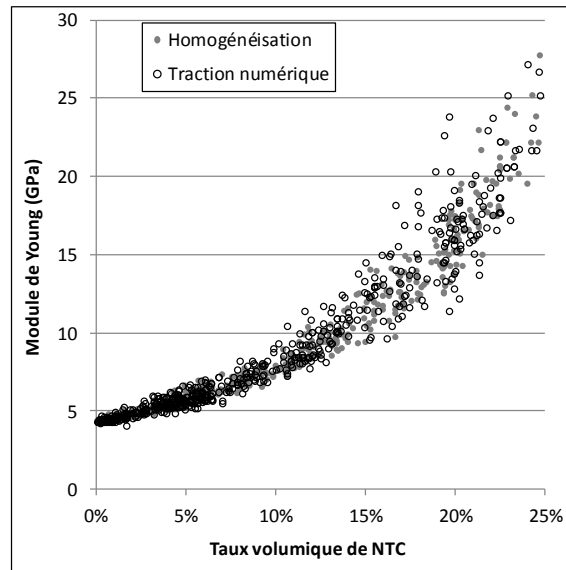


Figure 13 : comparaison entre les résultats obtenus par homogénéisation et traction numérique à partir de la même série de VER.

Ces VER sont répartis en 17 classes définies par une longueur $\overline{L_{NTC}}$ comprise entre 50 et 600 nm. Le diamètre des NTC étant de $\varnothing_{NTC} = 20 \text{ nm}$, des longueurs inférieures à 50 nm ne nous ont pas semblé réalistes.

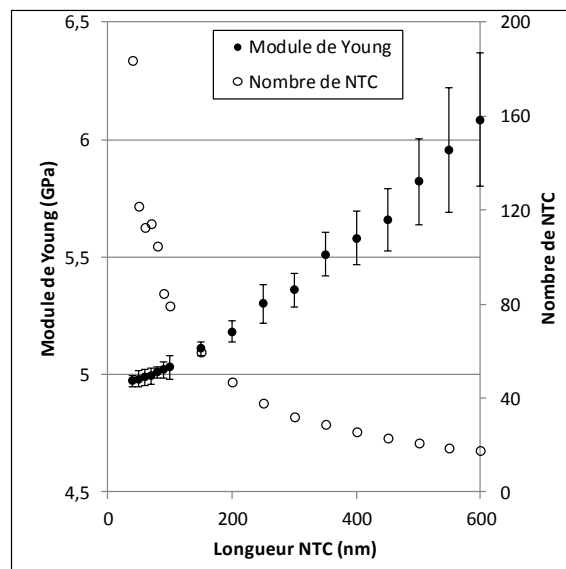


Figure 14 : évolutions du module de Young et du nombre de NTC générés en fonction de la longueur des NTC.

Le module de Young augmente avec la longueur des NTC (Figure 14). Cette relation semble linéaire pour $\overline{L_{NTC}} > 200 \text{ nm}$ et s'incurver pour les longueurs plus faibles en tendant vers une valeur aux alentours de 4,9 TPa. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles

obtenues avec les bornes et modèles micromécaniques classiques ($E = 4,66 \text{ TPa}$ d'après le modèle des sphères composites de Hashin).

L'écart-type obtenu pour chaque classe de longueur augmente aussi de manière importante avec $\overline{L_{NTC}}$. Quand $\overline{L_{NTC}}$ devient assez important, le nombre de nanotubes est assez faible dans le VER, certaines configurations de réseau de NTC sont alors nettement plus efficaces que d'autres.

8.2 Fonction de distribution des longueurs

La longueur des NTC étant un facteur important, nous avons choisi de tester une distribution des longueurs de type log-normale, plus réaliste par rapport aux observations expérimentales qu'une distribution gaussienne [Kra11]. Les paramètres de la loi log-normale sont $\mu = 6,0$ et $\sigma = 0,525$, ce qui donne une longueur moyenne de $\overline{L_{NTC}} = e^{\mu} = 400 \text{ nm}$ (Figure 15). Les autres paramètres sont identiques à l'étude initiale présentée au paragraphe 6. Le nombre de VER générés est de 494.

La distribution log-normale est plus étalée et asymétrique ; des nanotubes plus longs sont donc générés. Le renforcement est par conséquent plus efficace (Figure 15).

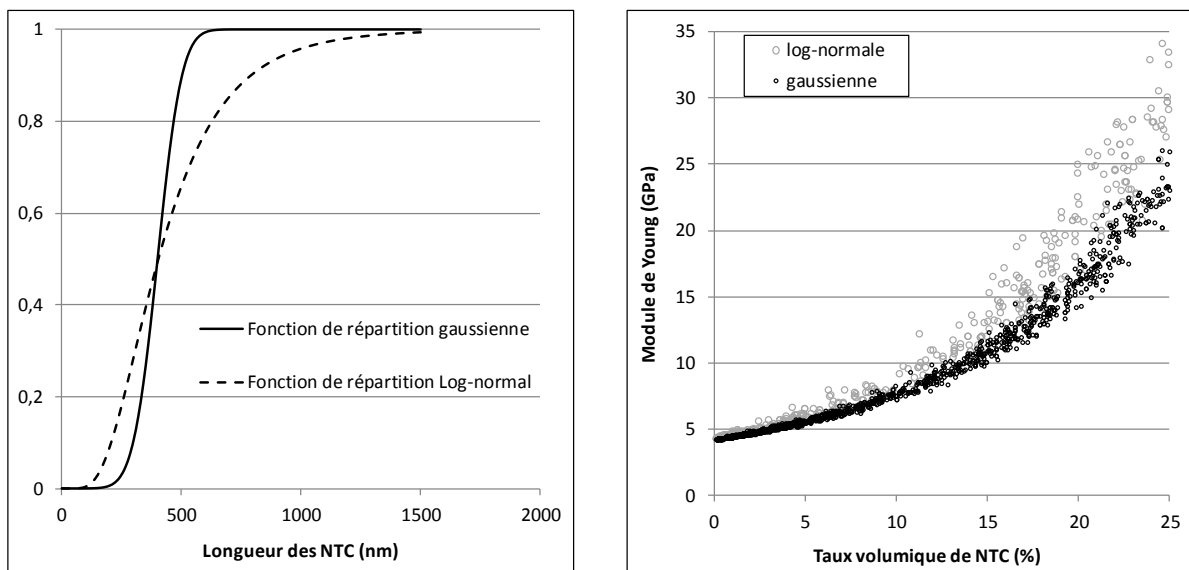


Figure 15 : comparaison entre une distribution des longueurs de type gaussien et de type log-normal.

8.3 Diamètre des NTC

Après la longueur, le diamètre est la deuxième caractéristique des NTC. La même démarche est reprise :

| | |
|----------------------|--|
| diamètre NTC | \varnothing_{NTC} varie de 7 à 30 nm |
| longueur NTC | suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$ |
| orientation spatiale | aléatoire |
| position spatiale | aléatoire |
| taux de charge | $V_{NTC} = 5\% \pm 0,3$ |

Les résultats obtenus sont similaires à ceux de l'étude sur la longueur des NTC. Quand \varnothing_{NTC} augmente, le nombre de NTC diminue (Figure 16). Le réseau n'est plus réparti sur l'ensemble du VER et le renforcement est moins efficace.

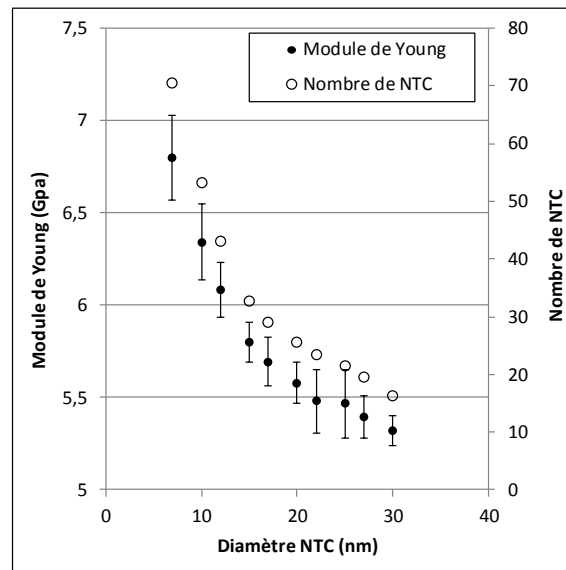


Figure 16 : évolutions du module de Young et du nombre de NTC générés en fonction du diamètre des NTC.

8.4 Percolation du réseau de NTC

La conductivité thermique ou électrique d'un matériau composite, constitué d'une matrice isolante et d'un renfort conducteur, est en grande partie fonction de la percolation des particules. Par percolation, on entend la création de chemins continus d'un bord à l'autre du VER. Les travaux de D. Jeulin sur la morphologie des matériaux montrent que la percolation est un des facteurs influents du comportement mécanique d'un matériau composite [Jeu06].

Un jeu de 3378 VER a été généré avec les paramètres usuels :

| | |
|----------------------|--|
| diamètre NTC | fixe $\varnothing_{NTC} = 20 \text{ nm}$ |
| longueur NTC | suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$ |
| orientation spatiale | aléatoire |
| position spatiale | aléatoire |

taux de charge

 V_{NTC} aléatoire entre 0 et 25%

Lorsque le taux de NTC augmente, les NTC en contact ou en intersections forment des agrégats (Figure 12). La connexion de ces agrégats permet de former un chemin percolant traversant le VER.

Il faut noter qu'un VER est considéré comme étant percolant à partir de la création d'un seul chemin traversant dans le sens horizontal ou le sens vertical.

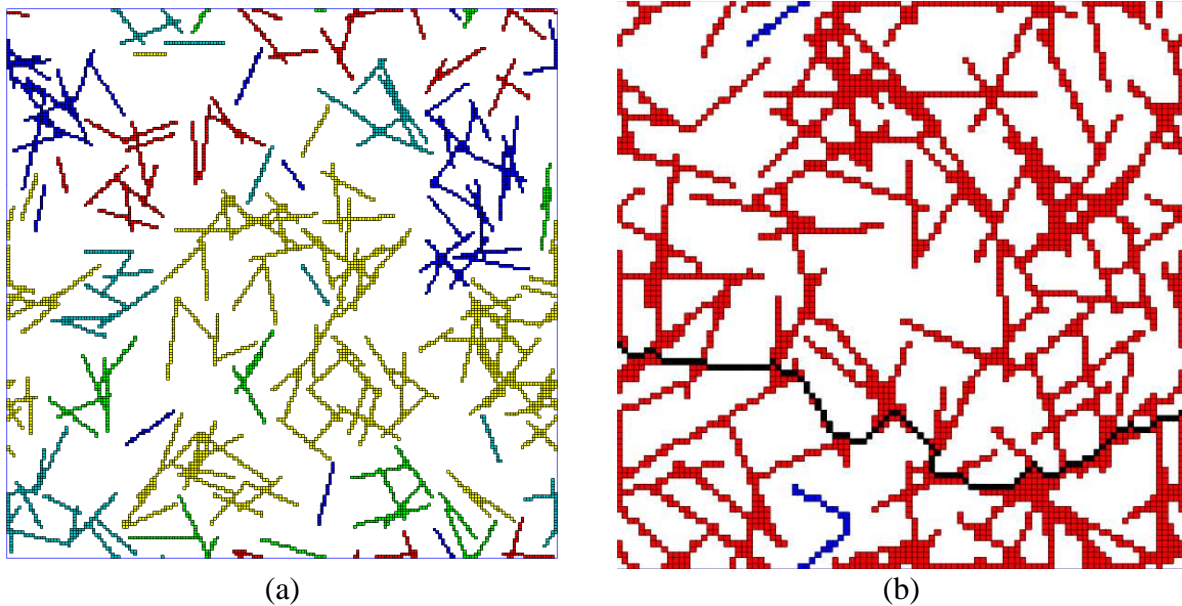


Figure 17 : (a) VER constitué de plusieurs agrégats de NTC et (b) chemin percolant le plus court dans un VER constitué de 2 agrégats.

Le nombre d'agrégats dans un VER dépend du taux volumique de NTC (Figure 18-a). A faible taux, les NTC sont isolés et ne peuvent s'agréger. Le maximum est atteint pour $V_{NTC} \sim 7\%$ avec 15 agrégats, pour ensuite diminuer progressivement. A fort taux de NTC, les NTC entrent en contact et s'entrelacent pour ne plus former progressivement qu'un seul objet. La percolation apparaît aux alentours de $V_{NTC} \sim 10\%$. Il est intéressant de noter qu'entre $V_{NTC} \sim 10\%$ et $V_{NTC} \sim 23\%$, le nombre d'agrégats dans les VER est identique que les VER soient percolants ou non percolants. La percolation n'est donc pas liée automatiquement à l'agrégation des NTC. A partir de $V_{NTC} \sim 25\%$, les VER sont quasiment tous percolants.

La proportion de VER percolant augmente progressivement (Figure 18-b). En approximant la distribution des VER percolants avec une loi log-normale [Che92], le seuil de percolation, défini par une probabilité de 50% de générer un VER percolant, est atteint à $V_{NTC} = 16,3\%$.

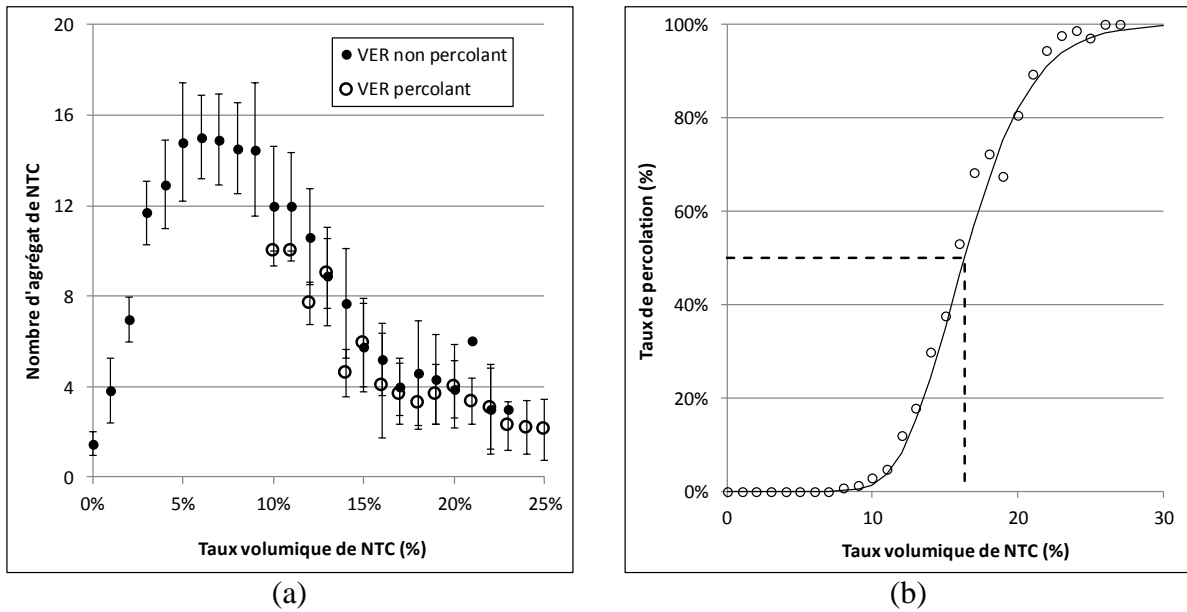


Figure 18 : (a) nombre moyen d'agrégats en fonction du taux volumique de NTC. Les barres d'erreur donnent l'écart-type sur les valeurs moyennes - (b) taux de percolation en fonction du taux volumique de NTC.

Les VER percolants ont un module de Young légèrement supérieur aux VER non percolants. A $V_{NTC} \sim 25\%$, le gain est en moyenne de 8%. Contrairement aux résultats de D. Jeulin [Jeu06], la percolation ne nous semble pas être un élément clé permettant de juger de la qualité de renforcement d'une dispersion de NTC par rapport à un autre.

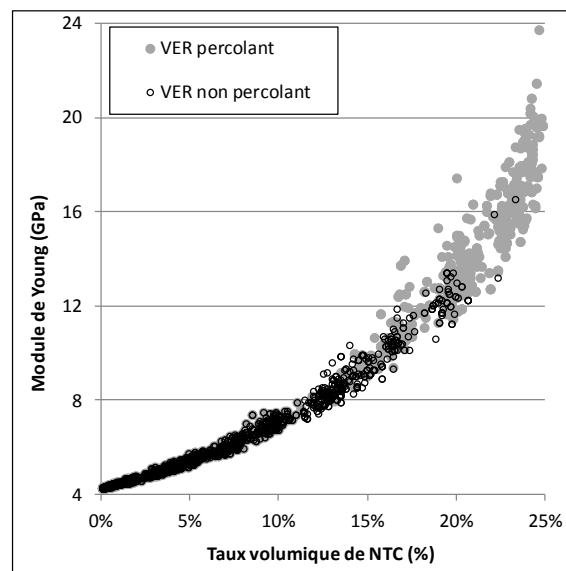


Figure 19 : influence de la percolation des VER sur le module de Young.

8.5 Intersections entre NTC

Les intersections entre NTC sont un moyen de caractériser la morphologie du réseau. Afin de mieux comprendre le rôle des intersections sur le comportement homogénéisé, nous avons procédé à plusieurs études.

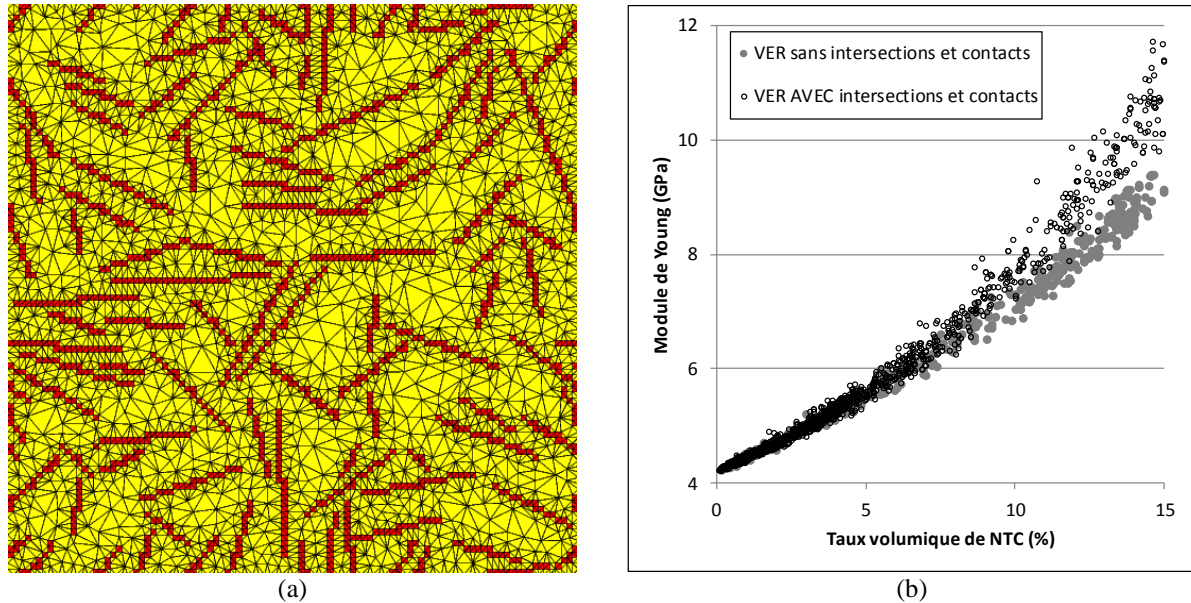


Figure 20 : (a) exemple de VER sans intersections et contacts entre NTC et (b) influence des contacts et intersections du VER sur le module de Young.

8.5.1 VER sans intersections et contacts entre NTC

Premièrement, une série de VER a été générée dans les mêmes conditions que la première étude à la différence que les NTC ne peuvent avoir d'intersections ni être en contact (Figure 20). Le taux volumique de NTC est apparu assez vite comme ne pouvant dépasser $V_{NTC} = 15\%$. A faible taux le nombre d'intersections est alors encore faible et, logiquement, le comportement entre VER avec intersections et sans intersections est similaire. A partir de $V_{NTC} \cong 8\%$, les deux courbes se séparent et les VER sans intersections ont des modules de Young plus faibles. Les intersections et contacts entre NTC ont donc un rôle important dans le renforcement de la matrice. La surface des intersections représente très rapidement une part non négligeable du réseau de NTC (Figure 21). De plus les caractéristiques effectives des NTC générés sont modifiées par rapport aux caractéristiques initiales en cas de contact ou d'intersection :

- 2 NTC parallèles et en contact en un point proche de leurs extrémités peuvent être considérés comme un NTC plus long, ce qui est bénéfique pour le renforcement ;

- à contrario, deux NTC accolés près de leur centre vont constituer un NTC de diamètre plus important, ce qui diminue leurs effets ;
- les propriétés des éléments TRI3 définissant l'intersection entre 2 NTC sont données par le NTC qui a été généré le 1^{er} et sont orientées dans l'axe de ce 1^{er} NTC. Les NTC étant anisotropes, pour le 2^{ème} NTC, la zone d'intersection a donc une rigidité plus faible dans son axe. Cela signifie que le 2^{ème} NTC peut être considéré comme 2 NTC de longueur réduite séparés par une zone moins rigide (0,6 TPa contre 1,05 TPa), ce qui réduit les performances de ce 2^{ème} NTC.

Il apparaît donc que, en théorie, les VER sans intersections devraient proposer un module de Young supérieur aux VER avec intersections alors que nous obtenons un résultat opposé (Figure 20).

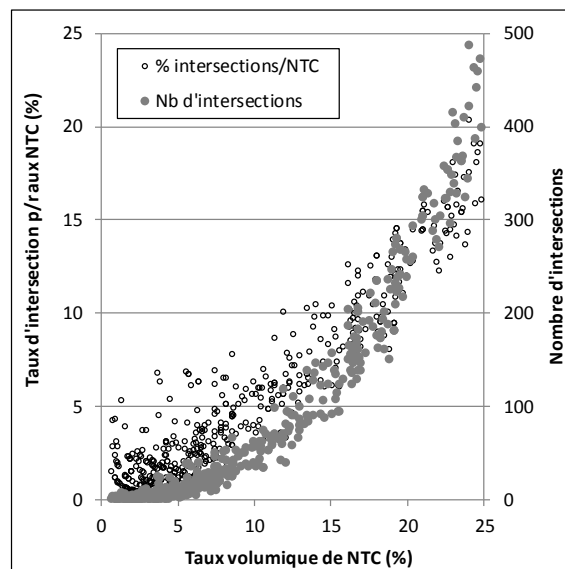


Figure 21 : évolution du nombre d'intersections et de la part des intersections dans le taux volumique de NTC.

8.5.2 Modifications des intersections entre NTC

A partir de la même série de VER, trois configurations sont construites en modifiant les intersections entre NTC :

- Cas 1. les intersections sont inchangées. Elles sont anisotropes, l'orientation de chaque NTC est définie par le 1^{er} NTC qui la compose ;
- Cas 2. les intersections sont transformées en un matériau isotrope avec $E_{iso} = E_1 = 1,05 \text{ TPa}$;

Cas 3. les éléments du maillage représentant les intersections sont déplacés de manière aléatoire dans un cercle de diamètre égal à $8 \varnothing_{NTC}$ (Figure 22). Les propriétés de la matrice sont affectées aux éléments initiaux de l'intersection. Les propriétés des intersections déplacées sont celles d'un NTC isotrope (cas n°2).

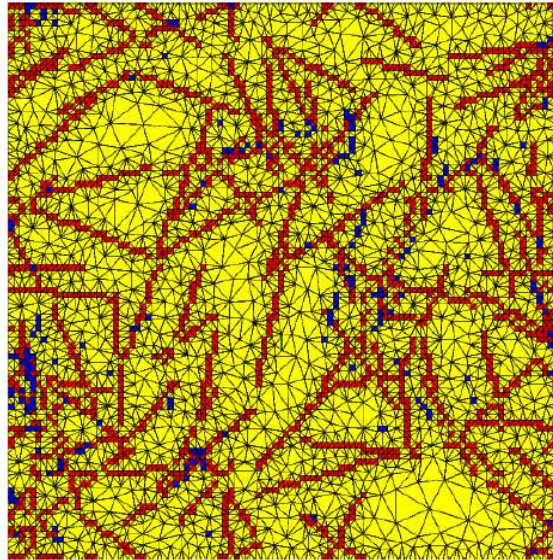


Figure 22 : exemple de VER avec intersections déplacées (en bleu).

Logiquement, la comparaison des résultats obtenus pour les Cas 1 et 2 montre que le comportement du matériau homogénéisé dépend de la nature des intersections (Figure 23). Le comportement à faible taux de NTC est identique ; le nombre d'intersections est encore très faible (Figure 21) et elles ne sont pas influentes. Lorsque le nombre de NTC augmente et dépasse $V_{NTC} \sim 10\%$, les intersections isotropes permettent d'obtenir des rigidités supérieures. Leur effet est double. Premièrement, les intersections isotropes offrent une rigidité globalement meilleure que les intersections anisotropes. Deuxièmement, les NTC se sont plus alors coupés en 2 par une intersection plus faible et conservent leur longueur initiale, ils renforcent de manière plus importante la matrice.

La deuxième étude porte sur la position des intersections entre NTC (Figure 23). Comme précédemment, pour $V_{NTC} < 10\%$, il y a pas de différence de rigidité. A partir de $V_{NTC} \sim 10\%$, le comportement du Cas 2 s'infléchit et la rigidité augmente de façon exponentielle. Comparativement, le point d'inflexion de la courbe Cas 3 est retardé. Ensuite, à fort taux de NTC, la pente est globalement identique. Par conséquent, en déplaçant les intersections entre

NTC, on casse l'entrelacement et l'effet de réseau disparaît, seul l'effet du taux de NTC subsiste.

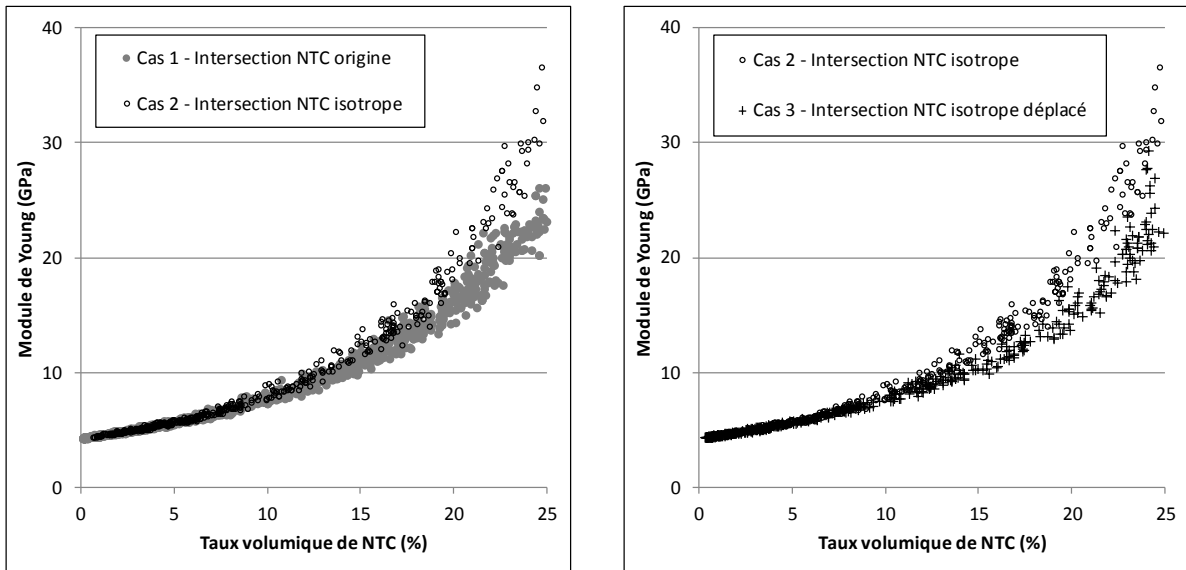


Figure 23 : évolutions du module de Young en fonction de la nature des intersections et de la position des intersections.

9 Décohésion interfaciale

L'interface entre un NTC et la matrice l'entourant a été considérée comme parfaite jusqu'à présent. Nous avons choisi d'introduire dans notre modèle des zones de décohésion de l'interface. Une décohésion locale est créée par le dédoublement d'un nœud du maillage du contour du NTC. Aucune transmission d'information entre les 2 nœuds dédoublés n'est alors possible. Les décohésions locales sont placées aléatoirement dans tout le réseau de NTC.

Pour chaque taux de décohésion de 0, 10, 20, 50 et 100%, une série de 500 VER est générée avec les paramètres utilisés précédemment :

| | |
|----------------------|--|
| diamètre NTC | fixe $\phi_{NTC} = 20 \text{ nm}$ |
| longueur NTC | suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$ |
| orientation spatiale | aléatoire |
| position spatiale | aléatoire |
| taux de charge | V_{NTC} aléatoire entre 0 et 25% |

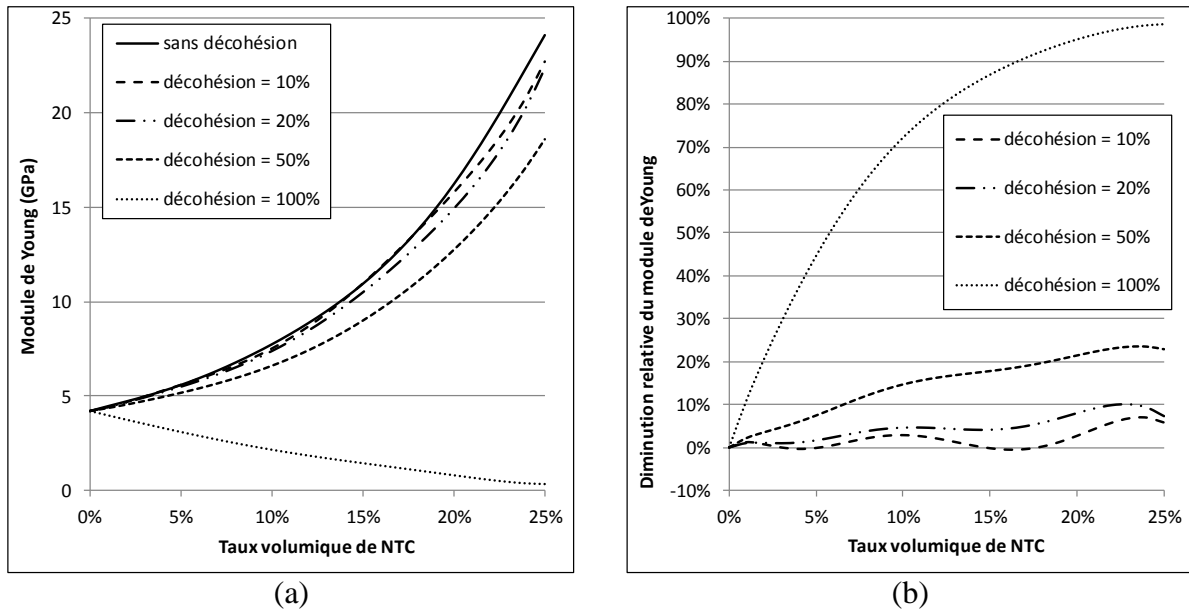


Figure 24 : (a) évolutions du module de Young en fonction du taux de décohésion de l'interface matrice/NTC. Dans un souci de clarté, les nuages de points de chaque série ont été interpolés par une courbe polynomiale d'ordre 6 ;

(b) diminution relative du module de Young des matériaux à interface avec décohésion par rapport au matériau à interface parfaite.

Un taux de décohésion jusqu'à 20% a une incidence très faible sur le module de Young. Le transfert de charge est encore assuré de manière suffisante entre la matrice et les NTC. Ces derniers jouent encore pleinement leur rôle de renfort. A $V_{NTC} = 25\%$, la baisse du module est inférieure à 10%. A partir de 50% de décohésion, l'effet est plus marqué et atteint 25% de différence par rapport au matériau sans décohésion. Avec une décohésion complète des interfaces, les NTC n'ont plus aucune liaison et aucune action sur la matrice. Ils sont équivalents à une inclusion de vide. Les propriétés du matériau composite diminuent donc lorsque le taux de particules augmente.

L'interface entre les NTC et la matrice n'a donc pas besoin d'être parfaite et complète pour assurer le transfert de charge et le renforcement de la matrice.

10 Interphase entre la matrice et les NTC

10.1 Etendue de l'interphase

L'insertion d'une particule dans une matrice polymère perturbe l'organisation spatiale des macro-molécules [Lee07, Gao02]. Cette couche de matrice perturbée a une étendue et des propriétés encore mal définies. D'une part, en perturbant la formation des cristallites dans une matrice thermoplastique (PS, polyoléfines PE et PP, etc), l'interphase devrait être plus faible

que la matrice. D'autre part, certains avancent que la particule agit comme un initiateur de cristallisation des sphérolites [Puk94]. La particule se trouve au cœur de la sphérolite entourée par une couche de polymère assurant l'interphase avec la matrice cristallisée.

Avec les matrices therm durcissables utilisées pour la fabrication des composites fibreux (polyester, époxy, vinylester), les particules peuvent perturber la réticulation du réseau tridimensionnel.

Concernant l'épaisseur de cette interphase, il est en général proposé qu'elle ait une épaisseur égale au diamètre de la particule.

En adaptant notre méthode de construction de VER, nous avons donc décidé de modéliser une interphase autour de chaque NTC (Figure 25). Cette interphase a une épaisseur égale au diamètre des NTC. Plusieurs configurations ont été étudiées pour ses propriétés mécaniques.

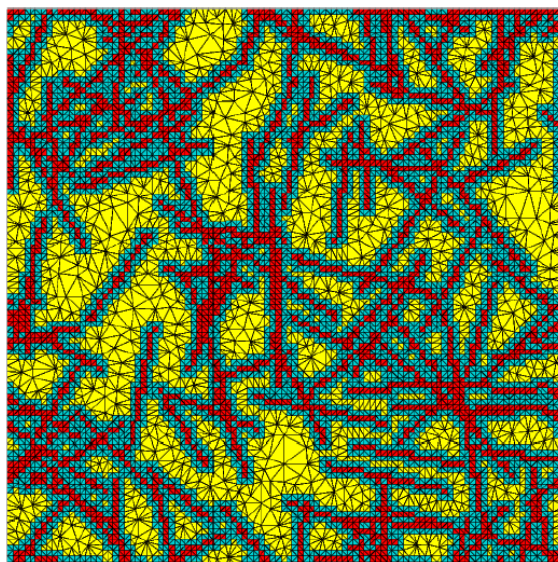


Figure 25 : maillage d'un VER avec une interphase autour de chaque NTC. L'épaisseur de l'interphase est égale au diamètre des NTC.

10.2 Propriétés de l'interphase = matrice dégradée

La première configuration est une interphase formée par une matrice perturbée par la particule et qui n'a pas pu réticuler. Ses propriétés sont donc plus faibles que celle la matrice. Les différentes composantes de la matrice de complaisance de l'interphase sont déterminées à partir la matrice de complaisance de la matrice pondérée d'un coefficient de dégradation α (2).

$$C_{ijkl}^{interphase} = (1 - \alpha)C_{ijkl}^{matrice} \quad (2)$$

Les valeurs testées sont $\alpha = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3$ et $0,4$. Une matrice sans interphase correspond à $\alpha = 0$. Pour chaque configuration, une série de 480 VER a été générée dans les conditions classiques.

| | |
|----------------------|--|
| diamètre NTC | fixe $\phi_{NTC} = 20 \text{ nm}$ |
| longueur NTC | suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$ |
| orientation spatiale | aléatoire |
| position spatiale | aléatoire |
| taux de charge | V_{NTC} aléatoire entre 0 et 25% |

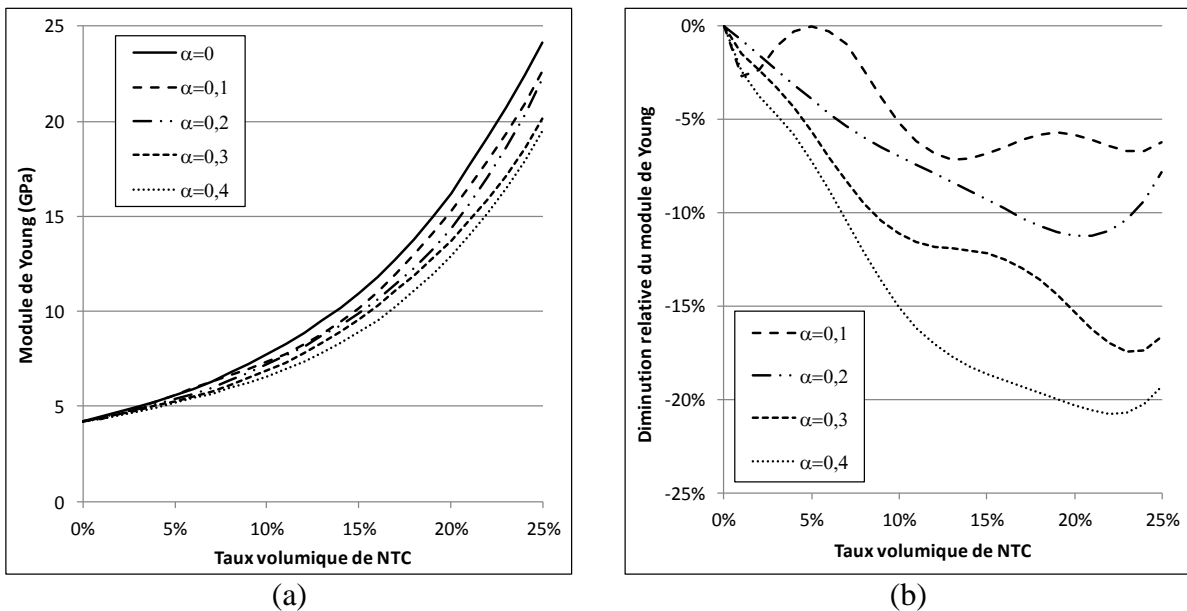


Figure 26 : (a) évolutions du module de Young en fonction des propriétés de l'interface obtenues par dégradation de la matrice. Dans un souci de clarté, les nuages de points de chaque série ont été interpolés par une courbe polynomiale d'ordre 6 ;

(b) diminution relative du module de Young des matériaux à interphase dégradée par rapport au matériau sans interphase.

La dégradation de la matrice dans la zone d'interphase a un effet relativement limité, même pour une dégradation de 40%, tant que le taux de NTC reste inférieur à 10% (Figure 26). Passé cette valeur, si l'interphase est fortement dégradée, la diminution peut atteindre 20%. Une interphase de matrice dégradée n'est donc pas un phénomène qui doit être pris absolument en compte pour modéliser correctement une matrice polymère renforcée par des NTC.

10.3 Propriétés de l'interphase moyennée entre la matrice et les NTC

Pour cette seconde étude, on suppose que l'interphase a des propriétés supérieures à celle de la matrice. Les différentes composantes de la matrice de complaisance de l'interphase sont déterminées à partir des matrices de complaisance de la matrice et des NTC. Le renforcement de l'interphase est défini par le coefficient de pondération β (3).

$$C_{ijkl}^{interphase} = \beta C_{ijkl}^{NTC} + (1 - \beta) C_{ijkl}^{matrice} \quad (3)$$

Les valeurs testées sont $\beta = 0 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075$ et $0,1$. Pour chaque configuration, une série de 199 VER a été générée dans les mêmes conditions que précédemment.

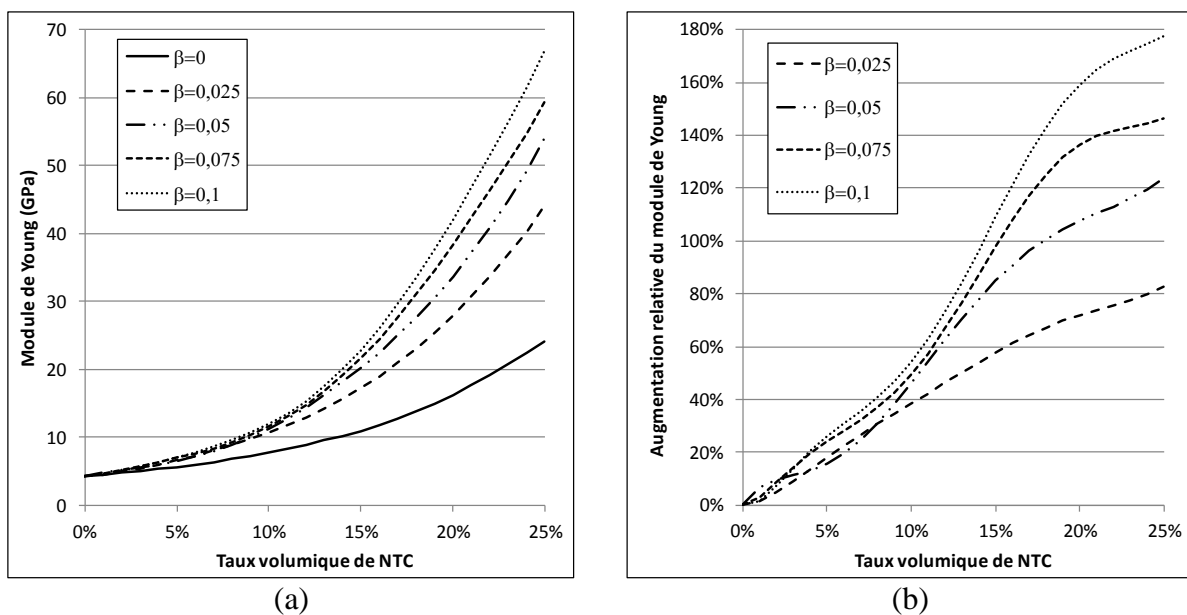


Figure 27 : (a) évolutions du module de Young en fonction des propriétés de l'interface obtenues par pondération de la matrice par les NTC. Dans un souci de clarté, les nuages de points de chaque série ont été interpolés par une courbe polynomiale d'ordre 6 ;

(b) augmentation relative du module de Young des matériaux à interphase pondérée par rapport au matériau sans interphase.

Contrairement à l'étude précédente sur la dégradation de la matrice dans la zone d'interphase, le renforcement est nettement plus important (Figure 27). Il atteint même des valeurs qui nous semblent assez peu vraisemblables, l'interphase devenant quasiment plus renforçante que les NTC.

Une pondération même de 2,5% des propriétés des NTC représente par exemple pour le module de rigidité longitudinale de l'interphase un passage de 4,2 à 30,3 *GPa*. De plus l'interphase peut très vite représenter une part non négligeable, voire même majeure, du

volume du VER. Par exemple, pour le VER de la Figure 25, l'interphase occupe une surface équivalente à celle de la matrice pure. Le gain est alors très élevé et est immédiatement répercuté sur l'ensemble matériau.

10.4 Propriétés de l'interphase interpolée entre la matrice et les NTC

Physiquement, la transition entre les 3 phases (matrice, interphase et NTC) n'est pas définie par une ligne nette. Les NTC ne sont pas des cylindres parfaits, il existe des défauts de structure et des groupes chimiques en surface. De la même façon, la matrice ne devient pas brusquement perturbée par le NTC, les modifications apparaissent progressivement. L'idée est donc de modéliser ce passage de la matrice au NTC par une zone d'interphase dont les propriétés varient linéairement depuis celles de la matrice jusqu'à celles du NTC.

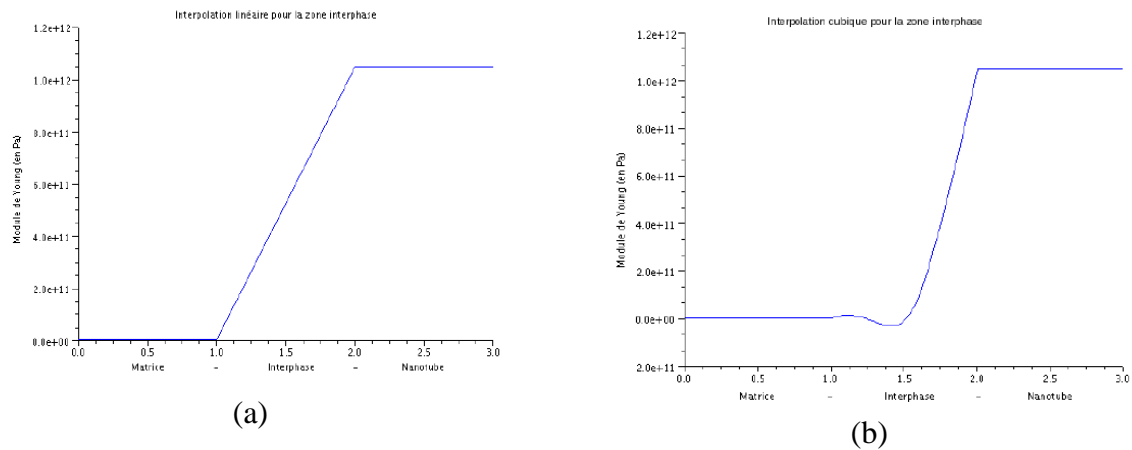


Figure 28 : interpolations linéaire (a) et cubique (b).

Sans rentrer dans le détail de la programmation, la matrice de complaisance de chaque élément de l'interphase est calculée en fonction de la position des nœuds de cet élément et de leur appartenance à des éléments représentant la matrice et/ou un NTC. En simplifiant le problème en 1D, la rigidité d'un élément varie suivant un polynôme, dont l'ordre est choisi par l'utilisateur, depuis celle du NTC jusqu'à celle de la matrice. L'interpolation la plus simple est linéaire, la rigidité augmente progressivement (Figure 28). L'interpolation cubique permet un accroissement plus rapide de la rigidité et limité à une zone proche du NTC. Avec l'interpolation cubique, l'interphase est donc globalement moins rigide qu'avec l'interpolation linéaire.

Les résultats obtenus sont encore très nettement supérieurs à ceux du modèle sans interphase (Figure 29). Comme précédemment, à partir de $V_{NTC} = 10\%$, l'interphase représente une part importante du matériau qu'elle renforce considérablement. Ce type de modélisation semble

cependant une voie pertinente mais elle nécessite d'être améliorée pour choisir la loi d'interpolation la plus représentative. Des résultats expérimentaux et un échange avec des physiciens et chimistes des matériaux doivent alimenter cette réflexion. Les résultats expérimentaux sont toutefois encore délicats à obtenir à cette échelle d'observation.

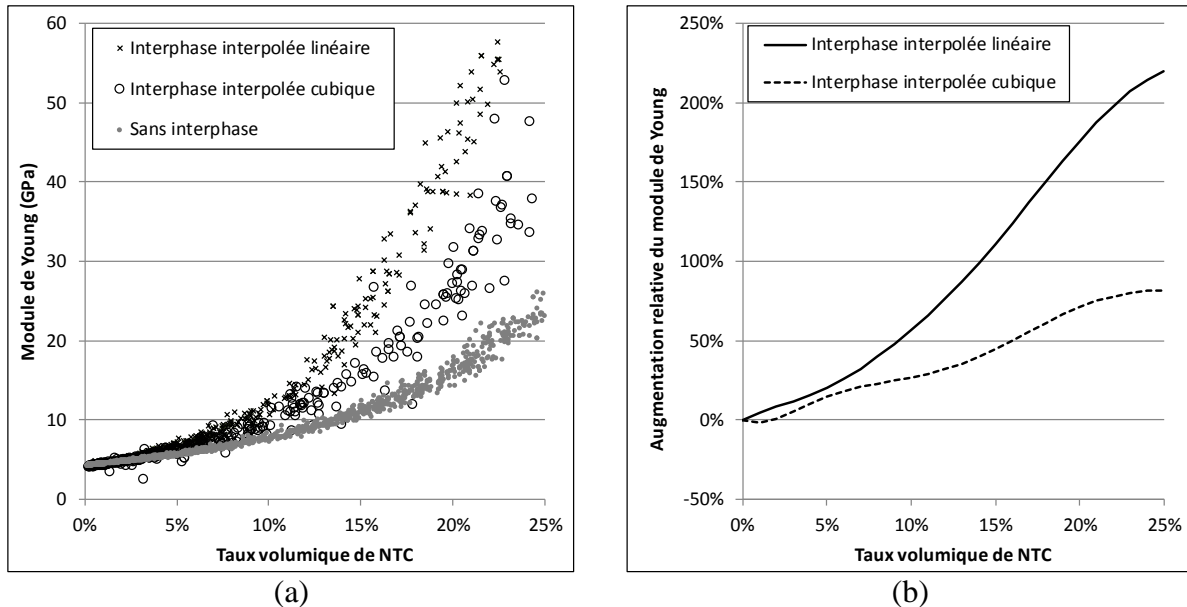


Figure 29 : (a) évolutions du module de Young en fonction des propriétés de l'interface obtenues par interpolation entre la matrice et les NTC ;

(b) augmentation relative du module de Young des matériaux à interphase interpolée par rapport au matériau sans interphase.

11 Conclusions

L'objectif de nos travaux est de développer une méthode de prévision, par homogénéisation, des propriétés élastiques d'une matrice renforcée par des nanotubes de carbone. Etant donné le facteur de forme des NTC et la répartition spatiale non régulière des NTC dans la matrice, il est difficile, pour un coût de calcul raisonnable, de définir un VER parfaitement représentatif de la microstructure du matériau étudié. Nous avons choisi de générer un grand nombre de VER de taille raisonnable et de traiter de manière statistique cette base de données. La dimension du VER a été définie de manière à respecter l'isotropie dans le plan d'étude d'un matériau complètement aléatoire.

Cette méthode s'avère efficace et performante. Les résultats obtenus sont encadrés par les modèles micromécaniques et bornes classiques d'estimation de la rigidité des matériaux composites. De plus des essais de traction numérique réalisés sur des assemblages de VER

donnent des prévisions identiques. Ce modèle permet donc une estimation rapide et fiable des coefficients d'élasticité.

Différentes configurations ont été explorées en faisant varier la longueur, le diamètre, l'orientation des NTC, etc.

Il ressort que, de manière prévisible, pour optimiser le renforcement de la matrice, le réseau de NTC doit être le plus réparti possible. Ainsi les NTC les plus longs et les plus fins permettent d'occuper au mieux l'espace. De plus bien que l'entrelacement diminue la longueur effective des NTC, un effet de réseau assure la continuité du renfort. Les modèles micromécaniques ne prennent pas en compte cet effet d'entrelacement et de chevauchement des particules, alors que nous montrons qu'il est primordial.

La qualité de l'interface a été étudiée en introduisant des décohésions interfaciales positionnées de manière aléatoire entre les NTC et la matrice. L'effet de ces décohésions reste assez limité même pour un taux de 50%. Un nombre assez faible d'éléments de jonction permet une transmission efficace de la charge mécanique ; les NTC peuvent alors exercer leur rôle de renfort.

12 Perspectives

La thèse de Willy Leclerc, au cœur de ce projet de recherche, est à mi-parcours. Des améliorations sont apportées régulièrement à cet outil de simulation pour tester de nouvelles configurations de VER.

Plusieurs axes de développement me semblent intéressants à aborder.

12.1 Confinement de la matrice

Nous envisageons de compléter la caractérisation de la morphologie du réseau avec des outils mathématiques issus de l'analyse d'images. L'analyse basée sur les intersections des NTC a montré que l'entrelacement des NTC améliore le renforcement. Derrière l'entrelacement des NTC se cache la notion de confinement de la matrice. L'analyse d'images nous permettrait d'évaluer la taille des zones de matrice isolées par l'entrelacement des NTC. Cette mesure est relativement aisée lorsque le taux de NTC est élevé et qu'ils forment des cellules fermées. A taux faible, le réseau de NTC est ouvert et la mesure du confinement devient plus délicate.

12.2 Interphase

Les études menées sur l'effet d'une interphase ont montré l'importance qu'il faut accorder à cette 3^{ème} phase de la matière. L'interphase a été modélisée comme étant soit dégradée par rapport à la matrice, soit moyennée entre la matrice et les NTC ou soit interpolée de la matrice

vers les NTC. Ces premières simulations ne sont qu'une étude de faisabilité du modèle. Comme pour l'interface, il est nécessaire de le relier à la réalité physique du matériau.

12.3 Diffusion scientifique

Enfin, il me semble important de proposer cet outil à d'autres communautés aussi bien scientifique que d'utilisateurs. Par exemple, les transformateurs de matériaux sont intéressés par les morphologies de réseaux de NTC permettant d'offrir les meilleures propriétés. Une extension vers d'autres propriétés physiques (électriques, thermiques) est aussi envisageable.

13 Références

- [Ben78] A. Bensoussan, J. L. Lions, G. C. Papanicolaou. Asymptotic analysis for periodic structures, North Holland, Amsterdam, 1978.
- [Ber89] M. J. Berger and P. Colella. Local adaptive mesh refinement for shock hydrodynamics. *J Journal of Computational Physics*, Vol. 82, pp. 64-84, 1989.
- [Cas] Cast3M software <http://www-cast3m.cea.fr/>.
- [Cha02] J. C. Charlier. Defects in carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Results*, Vol. 35, pp. 1063-1069, 2002.
- [Che92] J. L. Chermant. Caractérisation des poudres et des céramiques. Ed. Hermes, 1992.
- [Chr79] R. M. Christensen, K. H. Lo. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 27(4), pp. 315-330, 1979.
- [Gao02] S. L. Gao, E. Mäder. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites. *Composites: Part A*, Vol. 33, pp. 559-576, 2002.
- [Guz07] R. Guzmán de Villoria, A. Miravete. Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites. *Acta Materialia*, Vol. 55(9), pp. 3025-3031, 2007.
- [Jeu06] D. Jeulin, M. Moreaud. Percolation of Multi-Scale Fiber Aggregates. S4G (Stereology, Spatial Statistics and Stochastic Geometry) 6th International Conference, Prague, République Tchèque, 2006.
- [Kal06] A. L. Kalamkarov, A. V. Georgiades, S. K. Rokkam, V. P. Veedu, M. N. Ghasemi-Nejhad. Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 43(22-23), pp. 6832 – 6854, 2006.
- [Ker56] E. H. Kerner. The elastic and thermo-elastic properties of composite media. *Proc. Phys. Soc.*, Vol. 69B, pp. 808 – 813, 1956.

- [Kra11] B. Krause, R. Boldt, P. Pötschke. A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing. *Carbon*, Vol. 49(4), pp. 1243 – 1247, 2011.
- [Lee07] S. H. Lee, S. Wang, G. M. Pharr, H. Xu. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis. *Composites: Part A*, Vol. 38, pp. 1517–1524, 2007.
- [Li03] C. Li, T. Chou. Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of Van der Waals forces. *Composites Science and Technology*, Vol. 63(11), pp. 517 – 1524, 2003.
- [Liu03] Y. J. Liu, X. L. Chen. Evaluations of the effective material properties of carbon nanotube-based composites using a nanoscale representative volume element. *Mechanics of Materials*, Vol. 35(1-2), pp. 69 – 81, 2003.
- [Lu97] J. P. Lu. Elastic properties of single and multilayered nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 58(11), pp. 1649 – 1652, 1997.
- [Mou11] H. Moussaddy, M. Lévesque, D. Therriault. Évaluation des performances des modèles d'homogénéisation pour des fibres ayant des rapports de forme élevés. JNC17, Poitiers, France, 2011.
- [Ode03] G. M. Odegard, T. S. Gates, K. E. Wise, C. Park, E. J. Siochi. Constitutive modeling of nanotube reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 63(11), pp. 1671 – 1687, 2003.
- [Ode05] G. M. Odegard, S. J. V. Frankland, T. S. Gates. Effect of nanotube functionalization on the elastic properties of polyethylene nanotube composites. *AIAA Journal*, Vol. 43(8), pp. 1828 – 1835, 2005.
- [Pig02] M. Piggot. Load bearing fibre composites 2nd edition. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [Puk94] B. Pukánszky, K. Belina, A. Rockenbauer, F. H. J. Maurer. Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties of PP composites. *Composites*, Vol. 25(3), pp. 205–214, 1994.
- [Sal99] J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, Vol. 69, pp. 255 – 260, 1999.
- [San80] E. Sanchez-Palencia. Non homogeneous media and vibration theory, *Notes in Physics*, Springer Verlag, Vol. 127, Berlin, 1980.

- [Sei06] G. D. Seidel, D. C. Lagoudas. Micromechanical analysis of the effective elastic properties of carbon nanotube reinforced composites. *Mechanics of Materials*, Vol. 38(8-10), pp. 884 – 907, 2006.
- [Sho10] M. M. Shokrieh, R. Rafiee. Stochastic multi-scale modeling of cnt/polymer composites. *Computational Materials Science*, Vol. 50(2), pp. 437 – 446, 2010.
- [Spa08] P. D. Spanos, A. Kotsos. A multiscale Monte-carlo finite element method for determining mechanical properties of polymer nanocomposites. *Probabilistic Engineering Mechanics*, Vol. 23(4), pp. 456 – 470, 2008.
- [Tan97] L. G. Tang, J. L. Kardos. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix. *Polymer Composites*, Vol. 18(1), pp. 100 – 113, 1997.
- [Won97] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber. Nanobeam mechanics : elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, Vol. 277, pp. 1971 – 1975, 1997.

RENFORCEMENT DE COMPOSITES A BASE DE FIBRE DE CARBONE PAR UN RESEAU DE NANOTUBES DE CARBONE

| | |
|---|------------|
| RENFORCEMENT DE COMPOSITES À BASE DE FIBRE DE CARBONE PAR UN RÉSEAU DE NANOTUBES DE CARBONE..... | 85 |
| 1 INTRODUCTION..... | 87 |
| 1.1 CONTEXTE..... | 87 |
| 1.2 PUBLICATIONS ASSOCIEES..... | 88 |
| 1.3 PROBLEMATIQUE..... | 89 |
| 2 DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE GREFFAGE DE NTC SUR DES FIBRES DE CARBONE | 91 |
| 2.1 TRAITEMENT D'OXYDATION DES NANOTUBES..... | 91 |
| 2.2 TRAITEMENT DE PREPARATION DES FIBRES | 94 |
| 2.2.1 <i>Principe</i> | 94 |
| 2.2.2 <i>Stabilité thermique des fibres de carbone</i> | 94 |
| 2.3 GREFFAGE DES NTC SUR LES FIBRES DE CARBONE | 97 |
| 2.3.1 <i>Procédés d'estérification</i> | 97 |
| 2.3.2 <i>Résultats</i> | 98 |
| 2.3.3 <i>Analyse</i> | 99 |
| 3 TENUE A RUPTURE DE COMPOSITES RENFORCES PAR DES NTC..... | 100 |
| 3.1 REALISATION D'EPROUVETTES MINI-COMPOSITES | 100 |
| 3.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX | 102 |
| 3.2.1 <i>Dégradation des propriétés mécaniques durant le traitement de préparation</i> | 102 |
| 3.2.2 <i>Amélioration de la tenue à rupture</i> | 102 |
| 3.3 ROLES DES NTC DANS LE RENFORCEMENT ? | 105 |
| 4 INFLUENCE DES RESEAUX DE NTC SUR LE TRANSFERT DE CHARGE ENTRE 2 FIBRES DE CARBONE | 106 |
| 4.1 INTRODUCTION | 106 |
| 4.2 MODELE ELEMENTS FINIS | 108 |
| 4.2.1 <i>Paramètres géométriques</i> | 108 |
| 4.2.2 <i>Conditions aux limites et périodicité</i> | 108 |
| 4.2.3 <i>Réseau de NTC</i> | 109 |
| 4.2.4 <i>Maillage de la matrice et des fibres de carbone</i> | 111 |
| 4.2.5 <i>Exemples de VER générés</i> | 111 |
| 4.2.6 <i>Définitions des différents taux volumiques</i> | 112 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.2.7 | <i>Propriétés des matériaux</i> | 112 |
| 4.3 | METHODE D'ESTIMATION DE L'EFFICACITE DU TRANSFERT DE CHARGE | 113 |
| 4.4 | VALIDATION DE LA METHODE | 114 |
| 4.4.1 | <i>Matrice non renforcée</i> | 114 |
| 4.4.2 | <i>Sensibilité des résultats au maillage</i> | 115 |
| 4.5 | RESULTATS | 116 |
| 4.5.1 | <i>Taux de greffage de NTC</i> | 116 |
| 4.5.2 | <i>Morphologie du réseau</i> | 117 |
| 4.5.3 | <i>Action localisée autour de la rupture</i> | 117 |
| 4.5.4 | <i>Renforcement de la matrice</i> | 119 |
| 4.6 | COMPARAISON AVEC UNE MATRICE RENFORCEE HOMOGENEISEE | 119 |
| 4.6.1 | <i>Orientation aléatoire des NTC</i> | 119 |
| 4.6.2 | <i>Orientation préférentielle des NTC</i> | 120 |
| 5 | CONCLUSIONS | 123 |
| 6 | PERSPECTIVES | 124 |
| 6.1 | MÉTHODE DE GREFFAGE | 124 |
| 6.2 | COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES | 125 |
| 7 | REFERENCES | 126 |

1 Introduction

1.1 Contexte

Ce chapitre est consacré aux travaux sur le renforcement des matériaux composites à base de fibre de carbone. Ces travaux ont constitué la majeure partie de mon activité personnelle de chercheur dans la période 2005-2011. Ils ont été initiés par le séjour post-doctoral d'Abdelghani Laachachi qui s'est déroulé de décembre 2005 à août 2006 et qui a été financé intégralement par la Région Basse-Normandie. Ensuite, plusieurs étudiants m'ont accompagné durant leur stage d'initiation à la recherche, ces étudiants étaient issus de différentes formations : DUT chimie (2007 Sylvain Humeau, 2008 Rémi Sénéchal, 2009 Vincent Cherruau), L3 matériaux (2010 Thibault Foubert), Master 1 mécanique (2007 A. Ezekari) et élève-ingénieurs de l'Ensicaen (2011 Florent Guillaume et Alex Lemoine).

Depuis 3 années, j'accueille tous les ans, à chaque fois pour une durée de 4 semaines, Mokhtar Khaldi qui est enseignant à l'Université de Mascara en Algérie. Son doctorat, en cours de préparation, porte sur la modélisation par éléments finis de la propagation de fissures transverses dans un composite époxy-fibre de carbone. Ses séjours sont à chaque fois l'occasion d'une réflexion sur les techniques de modélisation des microstructures telles que les modèles de zone cohésive ou la prise en compte des concentrations de contraintes aux abords d'une interface.

Ce projet a aussi été le cadre de nombreux échanges avec des chercheurs issus de communautés différentes de la mienne :

- simulation atomistique : Jun Chen et Bessem Ben Doudou, membres de mon équipe de recherche. Leurs travaux sur la fonctionnalisation des NTC et la modification du comportement conducteur des NTC fonctionnalisés m'ont permis de mieux appréhender le comportement physique de ces nano-objets ;
- synthèse de NTC : Jin Bo Bai du LSMMat de l'Ecole Centrale Paris et Emmanuel Flahault du CIRIMAT de Toulouse. Les NTC multi-parois utilisés pour la mise au point du procédé de greffage nous ont été fournis par J.-B. Bai. Nous avons ensuite essayé d'étendre le procédé de greffage chimique à des NTC double-parois synthétisés par E. Flahault ;
- chimies organique et analytique : Stéphane Lecomte et Thierry Fahler, enseignant-chercheurs de l'école d'ingénieurs ISPA d'Alençon. Leurs compétences m'ont été précieuses dans la mise au point du procédé de greffage chimique des NTC.

1.2 Publications associées

Articles

- A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, J. B. Bai, M. Ayachi. A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber. **Materials Letters**, Vol. 62, pp. 394 – 397, 2008.
- A. Vivet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, M. Ayachi. A method for the chemical anchoring of carbon nanotubes onto carbon fibre and its impact on the strength of carbon fibre composites. **Journal of Materials Science**, Vol. 46(5), pp. 1322 – 1327, 2011.
- B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilâne, M. Ayachi. Size-dependent properties of amino-functionalized single walled carbon nanotubes. **Computational and Theoretical Chemistry**, Vol. 967(2-3), pp. 231 – 234, 2011.
- B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilâne, M. Ayachi. Role of the Stone-Wales defects on the functionalization of (8,0) single wall carbon nanotubes by amine group: ab-initio study. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Vol. 44(1), pp. 120 – 123, 2011.
- B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilâne. Ab initio study of the size-dependent effect on the covalent functionalization of single walled carbon nanotubes with hydroxyl, amine and carboxyl groups. **Accepté dans Journal of Nanoscience and Nanotechnology**.

Article-Article de conférence

- B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilâne, G. Nouet, M. Ayachi. Ab initio study of interactions between covalently functionalized carbon nanotubes. **World Journal of Engineering**, Vol. 5(4), pp. 581, 2008. 16th International Conference on Composites or Nano Engineering, Kunmin, Chine, 2008.

Articles de conférence

- A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, J. Descarpentries, C. Poilâne, J. Chen, J. B. Bai, M. Ayachi. Amélioration des propriétés interfaciales de composite époxyde/fibre de carbone. Greffage de nanotubes de carbone sur la surface des fibres. **Matériaux 2006**, Dijon, 2006.
- B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilâne, M. Ayachi, G. Nouet. Structural properties of covalently functionalized carbon nanotubes: density functional-based tight binding calculation. **E-MRS**, Strasbourg, 2007.

- A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, J. Descarpentries, C. Poilâne, J. Chen, J.-B. Bai, M. Ayachi. Greffage de nanotubes de carbone sur la surface des fibres. **14^{èmes} Journées d'Etude sur l'Adhésion**, Biarritz, 2007.
- A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, J. B. Bai, M. Ayachi. Carbon fibers chemically grafted by carbon nanotubes. **MRS International Material Research Conference**, Chongqing, Chine, 2008.
- A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, J.-B. Bai, M. Ayachi. Mechanical properties of carbon fibers chemically grafted by carbon nanotubes. **9th International Conference on the Science and Application of Nanotubes**, Montpellier, 2008.
- A. Vivet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, M. Ayachi. CNT network as reinforcements of carbon fiber composite – Finite element simulations. **10th International Conference on the Science and Application of Nanotubes**, Pékin, Chine, 2009.
- B. Ben Doudou, A. Vivet, C. Poilâne, M. Ayachi, J. Chen. Etude ab-initio de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. **Télécom'2009 & 6^{èmes} JFMMA**, Agadir, Maroc, 2009.
- B. Ben Doudou, A. Vivet, C. Poilâne, M. Ayachi, J. Chen. Organic functionalization of carbon nanotubes: experiments and simulations. **Taibah International Chemicals Conference**, Al Madinah Al-Munawarah, Arabie Saoudite, 2009.
- A. Vivet, C. Poilâne, B. Ben Doudou, J. Chen, J.-B. Bai. Amélioration de la tenue à rupture de fibre de carbone par création d'un réseau 3D de nanotubes. **16^{èmes} Journées Nationales sur les Composites**, Toulouse, 2009.

1.3 Problématique

Depuis leur découverte, un nombre très important de travaux a été consacré à la dispersion de NTC dans différentes matrices suivant des procédés plus ou moins élaborés. Les résultats sont relativement décevants comparés aux espoirs suscités par les propriétés exceptionnelles des NTC. Le principal problème reste la dispersion des NTC qui est très mal maîtrisée. Parallèlement des tentatives sont effectuées pour utiliser les NTC à des concentrations nettement plus faibles et permettant une dispersion maîtrisable. L'objectif est d'introduire les NTC dans des matériaux composites classiques renforcés par des fibres de carbone. Plusieurs techniques de dispersion sont proposées dans la littérature :

- dispersion des NTC dans la matrice avant imprégnation du tissu de fibre ;
- enrobage des fibres par une fine couche de matrice renforcée ;

- croissance CVD in-situ des NTC sur les fibres de carbone (Figure 1).

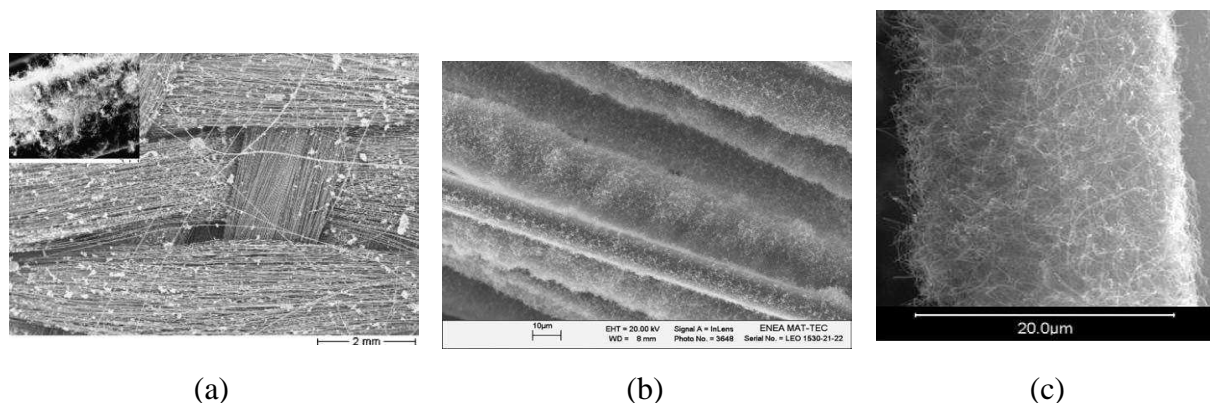


Figure 1 : exemples de croissance par CVD de NTC sur (a) un tissu, (b) une mèche [DeR06] ou (c) une fibre unitaire de carbone [Sha09].

Nous proposons une méthode alternative basée sur des liaisons chimiques entre les NTC et les fibres. La fonctionnalisation des NTC par des groupes chimiques est un des secteurs de recherche les plus développés [Bal05]. Les groupes de surfaces sont implantés sur les valences libres (orbital active libre) des atomes de carbone, ces valences libres sont créées par le traitement d'oxydation.

Ces groupes chimiques servent à améliorer les propriétés des NTC : tension de surface, conductivité électrique, solubilité dans un solvant, etc. Ils peuvent aussi servir à créer des liaisons entre les NTC fonctionnalisés et d'autres objets. Les liaisons les plus communes sont des liaisons ester ou amide [Tas03]. Dans le domaine de la biologie et de la médecine, les NTC fonctionnalisés servent de vecteur de transport de molécules actives.

Dans le domaine des matériaux, on trouve dans la littérature des méthodes similaires. Shan et al. ont ainsi accroché des particules de ZrO_2 sur la surface de NTC avec des liaisons ester [Sha08]. Ogino et al. ont développé un procédé original pour synthétiser des films de NTC [Ogi07]. Par des mesures FTIR, ils prouvent que les NTC multi-parois composant le film sont fonctionnalisés avec des groupes carboxyliques et hydroxyles et que des liaisons ester entre les NTC sont formées à partir de ces groupes. Les propriétés (essai de traction et dureté Vickers) des films avec NTC chimiquement liés sont supérieures à celle des films formés avec des NTC sans liaisons. He et al. ont adapté une méthode d'accrochage chimique issue de la technologie du Kevlar [He07]. Ils fonctionnalisent, d'un côté, des NTC multi-parois avec des groupes d'hexaméthylènediamine et, de l'autre, des fibres de carbone avec des groupes de chlorure d'acyle. Ces groupes forment des liaisons covalentes fibres/NTC révélées par des

analyses XPS. Les nanotubes sont ainsi répartis de manière uniforme sur les fibres et avec un taux de greffage de 1,2% de la masse. Pour les attacher sur des électrodes de platine, Rosario-Castro et al. ont fonctionnalisé des NTC avec des groupes carboxyliques par un traitement acide [Ros05]. Les électrodes sont fonctionnalisées avec des groupes chimiques terminés par des fonctions amines. Des analyses FTIR et R-X montrent la création de liaison amide entre les NTC et la surface des électrodes.

2 Développement d'un procédé de greffage de NTC sur des fibres de carbone

Il est possible d'accrocher chimiquement toutes sortes de macro-molécules sur des NTC fonctionnalisés [Xie05], ou d'accrocher les NTC sur des particules solides [Men06]. J'ai travaillé sur la mise au point d'un procédé de greffage chimique de NTC sur un substrat composé de fibres, la méthode avec les résultats obtenus sont présentés dans ce document.

D'un point de vue chimique, le terme greffage a une signification précise, il s'agit de l'immobilisation d'une molécule par une autre par liaison covalente. Ici l'accrochage des NTC sur les fibres de carbone se fait par l'estérification des groupes carboxyliques et hydroxyles présents à leurs surfaces (Figure 2). La liaison formée entre le support et les NTC n'est donc pas une liaison covalente. Le terme « greffage » que nous utiliserons est donc, pour un chimiste, un abus de langage d'un mécanicien s'essayant à la chimie.

En parallèle, j'ai collaboré avec mes collègues Jun Chen et Bessem Ben Doudou sur la compréhension des processus de fonctionnalisation des NTC et de greffage des NTC. Ce travail, basé sur des simulations atomistiques, n'est pas exposé dans ce document. Il a permis d'alimenter ma réflexion sur la mise au point du protocole expérimental. Il a même aujourd'hui des développements inattendus sur les propriétés semi-conductrices des NTC fonctionnalisés.

2.1 Traitement d'oxydation des nanotubes

Comme pour les fibres de carbone, il est nécessaire de préparer les nanotubes de carbone. Ce traitement d'oxydation a pour but de créer les groupes chimiques de surface (carboxylique et hydroxyle) nécessaires à la formation des liaisons fibre-NTC. Les groupes carboxyliques se greffent sur les régions des NTC présentant des défauts de structure [Zhu03, Jan04]. Le taux de greffage maximum mesuré par XPS est de 4%, ce qui correspond au taux de défauts de structure dans les NTC [Bal05]. Les groupes carboxyliques en surface des CNT sont très

réactifs et servent de support pour d'autres modifications chimiques des NTC telles que la formation de liaison chimique entre 2 NTC (Figure 2).

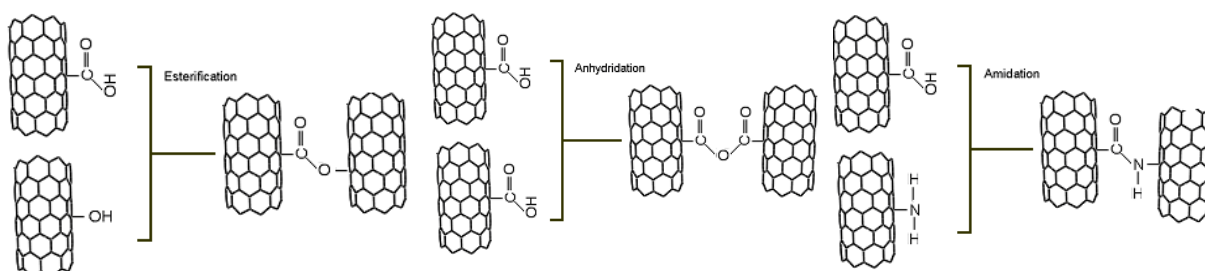


Figure 2 : liaisons chimiques entre nanotubes fonctionnalisés par estérification, anhydridation ou amidation des groupes carboxyliques formés par le traitement d'oxydation.

Les nanotubes sont synthétisés suivant la méthode CVD développée par Jin Bo Bai [Bai03]. Leur diamètre est compris entre 50 et 100 *nm* et leur longueur varie entre 1 et 4 μm . Il faut noter que le diamètre des NTC est très important par rapport aux valeurs rencontrées habituellement. On peut même se demander s'il s'agit réellement de nanotubes et non pas plutôt de nanofibres de carbone. La présence d'un canal interne semble confirmer la structure tubulaire (Figure 3) mais le nombre de couches de carbone est étonnamment élevé.

Le procédé que nous avons utilisé est couramment cité dans la littérature, il consiste en une purification des NTC bruts de fabrication et une fonctionnalisation de surface. Il ne comprend pas de phase de sélection, les NTC avec défauts étant les plus susceptibles de se fonctionnaliser :

- 500 *mg* de NTC bruts sont mélangés dans une solution de 250 *ml* d'un mélange de 3 volumes d'acide sulfurique concentré à 95% et de 1 volume d'acide nitrique concentré à 52% ;
- la solution est passée dans un bain à ultra-sons durant 7 *h* à 60 °C ;
- après refroidissement, la solution est diluée avec 250 *ml* d'eau déminéralisée et filtrée à travers un papier filtrant 3 μm pour éliminer toutes les particules de noir de carbone ;
- cette opération de lavage est répétée trois fois avant un séchage final du résidu dans un four à 100 °C.

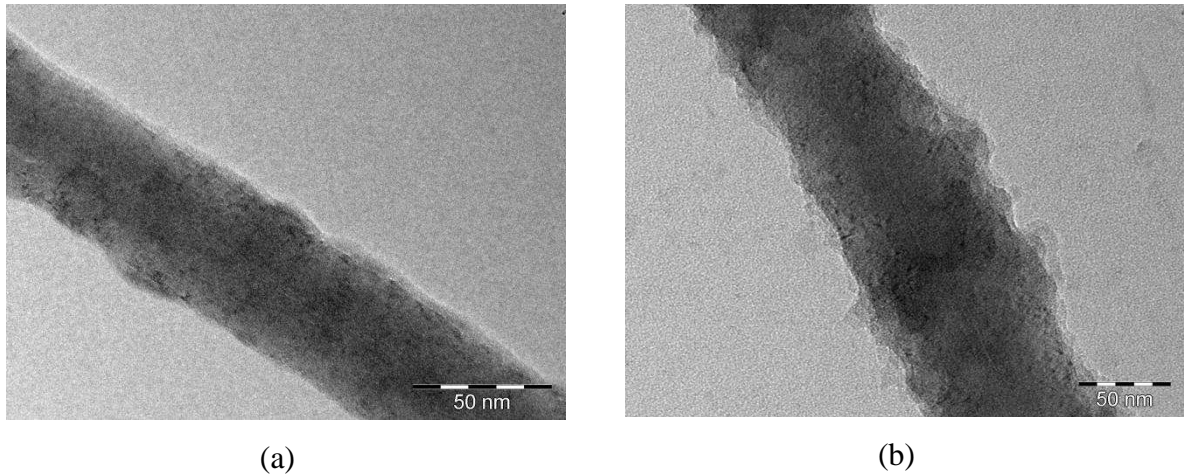


Figure 3 : micrographies TEM de nanotubes (a) brut et (b) fonctionnalisé.

La fonctionnalisation modifie la morphologie des NTC (Figure 3). La nature des groupes de surface est déterminée de manière qualitative par spectrométrie infra-rouge. On note sur les spectres IR l'apparition d'un pic d'absorption à la fréquence 1715 cm^{-1} . Ce pic est associé à l'élongation de la liaison $C=O$ de la fonction carboxylique [Zhu03, Jan04]. Le pic à 2980 cm^{-1} correspondant aux groupes hydrocarbonés ($-CH_x$) décroît légèrement avec l'apparition des groupes $-COOH$.

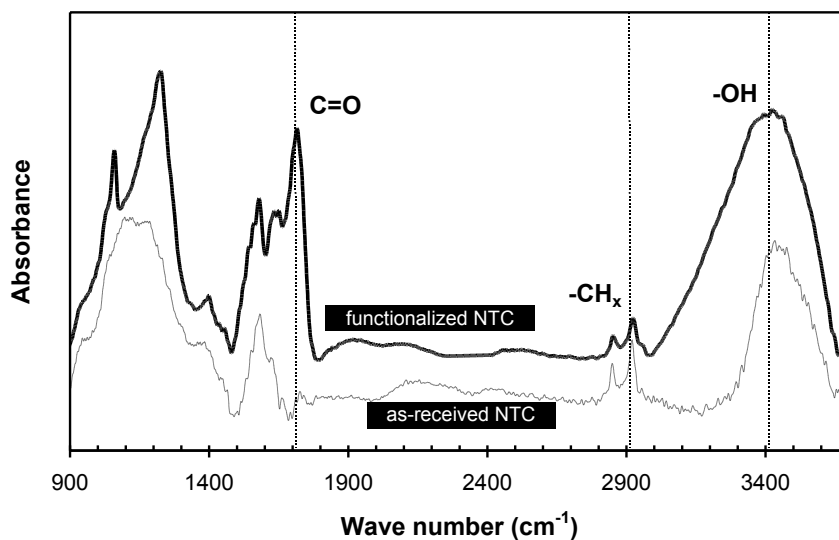


Figure 4 : spectrographies IR de nanotubes brut et fonctionnalisé.

2.2 Traitement de préparation des fibres

2.2.1 Principe

Parmi tous les types de fibre de carbone disponibles sur le marché, notre choix s'est porté sur les fibres T700S. Ces fibres appartenant à la classe haute résistance sont parmi les plus utilisées industriellement et une bibliographie importante leur est consacrée. D'après les données constructeur, leur module de Young longitudinal est de 230 GPa , la tenue à rupture est de $4\,900 \text{ MPa}$ pour un allongement à rupture de $1,9\%$. Le taux d'ensimage varie entre $0,5$ et $1,0\%$ de la masse des fibres.

Des mèches de 250 mm de long sont extraites d'un ruban unidirectionnel de T700S. Chaque mèche se compose de $12\,000$ filaments individuels de diamètre $7 \mu\text{m}$.

Le traitement de préparation des fibres se déroule en deux étapes :

- désensimage des fibres sous azote durant 15 min à 450 °C ;
- oxydation des fibres sous air durant 30 min à 450 °C .

Durant la 2^{ème} phase, des groupes carboxyliques et hydroxyles sont créés en surface des fibres [Par05]. En général les traitements d'oxydation sont utilisés pour améliorer la liaison fibre/matrice [Tan97]. Ici, ces groupes serviront de base aux liaisons entre les NTC et les fibres.

Nos moyens expérimentaux de nous ont pas permis de vérifier la présence des groupes chimiques. Les fibres de carbone étant par nature extrêmement absorbantes, la spectrométrie IR par réflexion ou transmission ne permet pas d'obtenir un signal exploitable. Des mesures par XPS pourraient résoudre ce problème.

2.2.2 Stabilité thermique des fibres de carbone

Durant leur synthèse, les fibres de carbone sont oxydées en surface. Il nous a été impossible d'obtenir la moindre information de la part du fabricant de la fibre, ces données étant protégées par le secret industriel. Nous avons donc dû réaliser notre propre traitement d'oxydation afin d'avoir un état de la fibre connu. Cependant un traitement d'oxydation est par nature une dégradation de la structure de la fibre et par conséquent de ses propriétés.

La stabilité thermique des fibres de carbone a été étudiée par analyse thermogravimétrique, avec un appareil Perkin –Elmer TGA 7, sous air ou azote avec une vitesse de montée de température de 10 °C/min . Sous azote, la masse diminue progressivement entre 100 °C et 420 °C jusqu'à $97,1\%$ de la masse initiale (Figure 5). Cette perte en masse de $2,9 \%$ est étonnamment supérieure à la dégradation de la couche de polymère organique constituant

l'ensimage qui est normalement d'environ 1,0%, valeur qui est confirmée par les expériences suivantes. A 580 °C une nouvelle phase démarre, la masse décroît régulièrement pour atteindre 96,6% de la masse initiale à la fin de l'essai à 900 °C. Sous air, les fibres de carbone ne sont pas stables thermiquement [Xu01]. Au début, entre 96 et 395 °C, le comportement thermique est globalement similaire avec une perte en masse limitée à 1,2%. A 520 °C, la combustion des fibres commence et est complètement achevée à 850 °C.

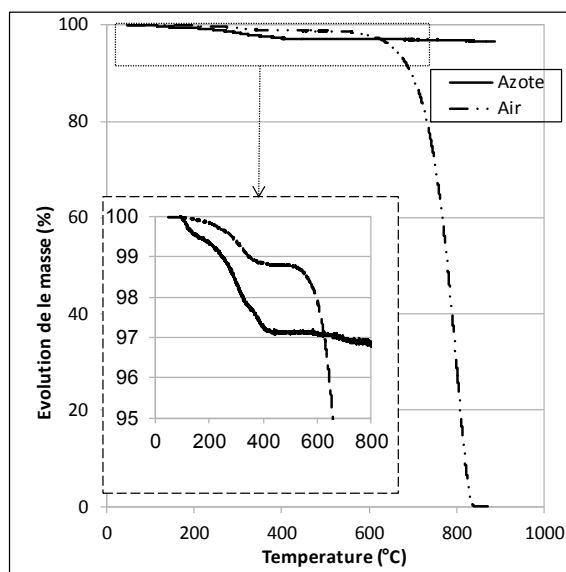


Figure 5 : stabilité thermique des fibres de carbone mesurée par analyse thermogravimétrique.

Pour compléter ces premiers résultats, le traitement thermique complet a été reproduit avec l'appareil d'ATG (Figure 6) :

- chauffage sous azote de 50 °C à la température de traitement (450, 500 ou 600°C) ;
- maintien en température pendant 15 min ;
- passage de l'azote à l'air ;
- maintien en température pendant 30 min.

Quelle que soit la température de maintien (450, 500 ou 600 °C), la masse de l'échantillon diminue d'environ 1,5% durant la première phase sous azote. La perte en masse étant identique entre les trois températures et la masse stabilisée après 15 min, on estime que le désensimage est complet pour les 3 situations. Avec la température de 600 °C, quand l'atmosphère est basculée de l'azote à l'air, la fibre se dégrade de manière continue, alors qu'à 450 et 500 °C sa masse reste constante. De plus, comparée à une fibre traitée à 450 °C, la surface d'une fibre traitée à 600 °C révèle des zones de dégradation nettes (Figure 7). Le

traitement d'oxydation attaque préférentiellement les zones de carbone amorphe présentes à la surface des fibres [Tan97, Fuk00]. Quand le traitement devient trop intense, l'oxydation s'étend aux régions cristallines et des particules graphitiques sont arrachées laissant des pores et des piqûres. La température de 450 °C semble donc un compromis entre efficacité du désensimage, oxydation de la surface de la fibre et minimisation de sa dégradation.

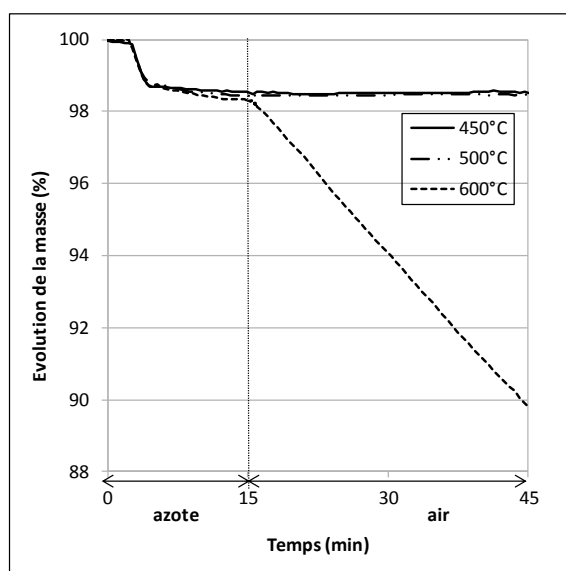
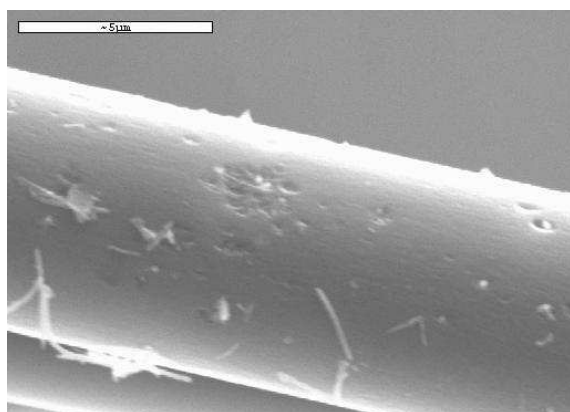
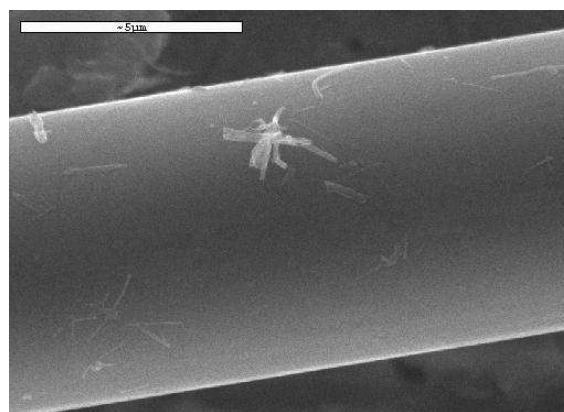


Figure 6 : évolution de la masse relative des fibres de carbone durant le traitement thermique de préparation pour différentes températures de traitement.



(a) 600°C



(b) 450°C

Figure 7 : micrographies MEB de fibre de carbone après traitement à 600 °C (a) et 450 °C (b). Les micrographies ont été faites après le traitement complet de greffage et des NTC sont présents à la surface des fibres.

2.3 Greffage des NTC sur les fibres de carbone

2.3.1 Procédés d'estérification

Deux voies ont été explorées.

- Estérification de Fischer :
 - simple, aucun produit chimique complémentaire à part le solvant ;
 - solvant testé : acétone, diméthylformamide DMF et toluène ;
 - 1 *mg* de NTC fonctionnalisés est dispersé dans 10 *ml* de solvant avec un bain à ultra-sons durant 1 *h* à 50 °C ;
 - la solution est déposée au goutte à goutte sur une mèche de fibres de carbone oxydées de 200 *mm* placée sur une plaque de verre ;
 - après un maintien à 20 °C pendant 1 *h*, la mèche est séchée dans une étuve à 100 °C pour évaporer le solvant ;
 - l'opération est répétée plusieurs fois, le taux de greffage de NTC augmentant avec le nombre de passages ;
 - les fibres après greffage sont nettoyées dans un bain à ultra-sons dans de l'eau déminéralisée pour éliminer les NTC non accrochés ;
 - un dernier séchage à 200 °C finalise le traitement.
- Estérification de Steeglich :
 - plus évoluée, usage du 4-diméthylamino-pyridine (DMAP) comme catalyseur et du dicyclohexylcarbodiimide (DCC) comme agent de couplage [Nei90] ;
 - 10 *mg* de NTC fonctionnalisés sont dispersés dans 50 *ml* de dichlorométhane avec 6,43 *mg* de DCC dans un bain à ultra-sons ;
 - le dichlorométhane a une toxicité assez élevée, sa manipulation nécessite des précautions supplémentaires mais le DCC est très facilement soluble dans ce solvant ;
 - une seconde solution contenant 50 *ml* de dichlorométhane et 11,61 *mg* de DMAP est préparée en même temps ;
 - la première solution est déposée au goutte à goutte sur une mèche de fibres de carbone oxydées de 200 *mm* placée sur une plaque de verre ;
 - la seconde solution est ensuite déposée de la même manière ;
 - la fibre est maintenue à 20 °C pendant 1 *h* puis séchée dans une étuve à 100°C pendant 1 *h* ;

- l'opération est répétée plusieurs fois, le taux de greffage de NTC augmentant avec le nombre de passage ;
- les fibres après greffage sont nettoyées dans un bain à ultra-sons dans de l'eau déminéralisée pour éliminer les NTC non accrochés ;
- un dernier séchage à 200 °C finalise le traitement.

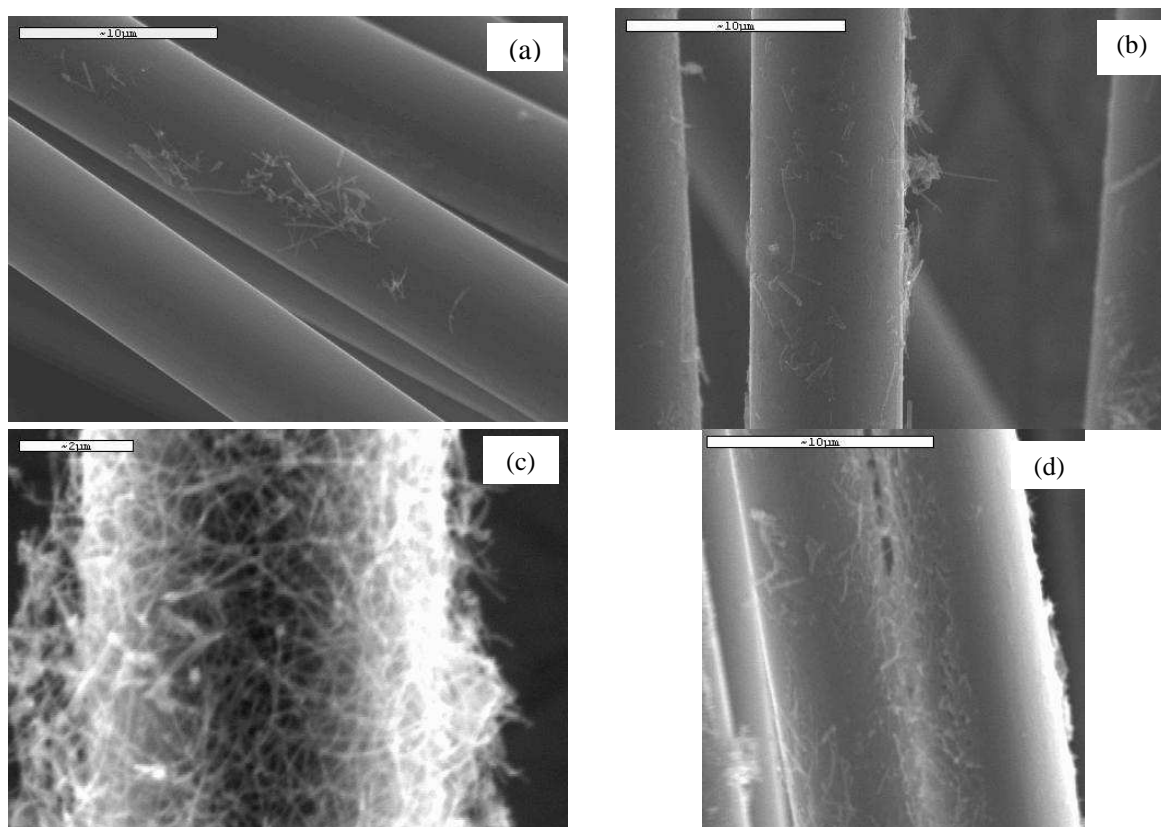


Figure 8 : micrographies MEB de fibres de carbone greffées suivant l'estérification de Fischer avec des NTC dispersés dans différents solvants : (a) DMF, (b) toluène, (c-d) acétone.

2.3.2 Résultats

Le greffage de NTC obtenu dépend fortement des conditions opératoires. Le taux de greffage est mesuré par une pesée des fibres aux différentes phases du traitement, la qualité de la dispersion est obtenue par des observations MEB.

- Estérification de Fischer (Figure 8) :
 - DMF : une très faible quantité de nanotubes est visible sur la surface des fibres ;

- toluène : une quantité plus importante semble greffée avec présence d'agglomérats de NTC ;
- acétone : greffage de bonne qualité avec une répartition plus ou moins homogène des NTC et un taux de greffage pouvant atteindre 1,8% de la masse des fibres.
- Estérification de Steeglich (Figure 9) :
 - greffage de bonne qualité. Le taux de greffage varie entre 0,17 et 1,36%, avec une valeur moyenne de 0,76%.

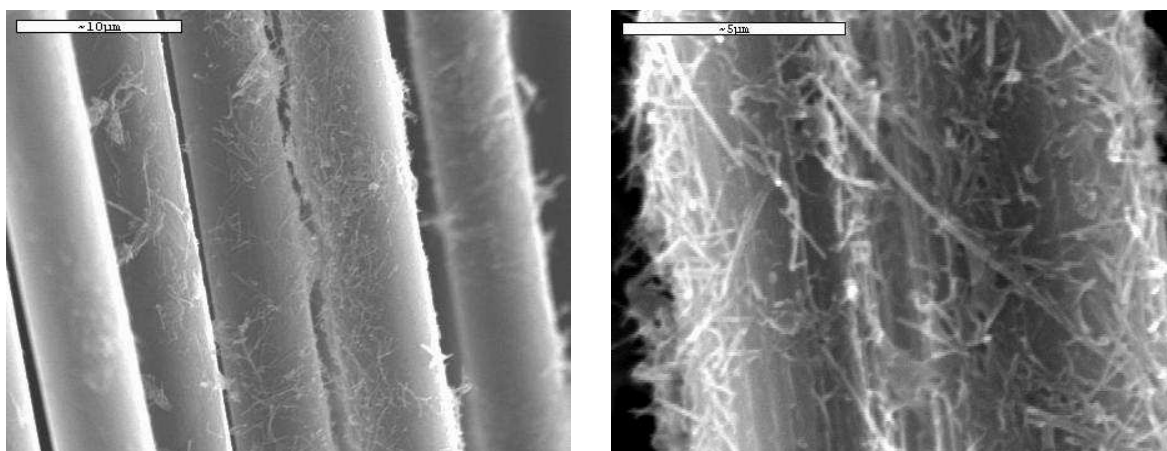


Figure 9 : micrographies MEB de fibres de carbone greffées suivant l'estérification de Steeglich.

2.3.3 Analyse

Dans les meilleurs cas, les NTC forment un réseau 3D entourant les fibres de carbone. Ce réseau comprend des NTC greffés chimiquement aux fibres par une ou plusieurs liaisons chimiques. De plus, certains NTC effectuent un pontage entre deux fibres voisines. En accord avec l'hypothèse que les défauts structuraux servent de points préférentiels de fonctionnalisation, la plupart des NTC sont greffés par leur côté sur la surface des fibres. Malgré le lavage des fibres après traitement dans un bain ultra-sons, certains NTC doivent être simplement accrochés mécaniquement dans le réseau. La qualité et le taux de greffage varient cependant de manière importante en fonction des conditions opératoires :

- le solvant est le premier facteur agissant sur la qualité du greffage. De simples observations visuelles des solutions de NTC montrent que la suspension de NTC est instable et inhomogène dans le toluène ; sans une agitation permanente les NTC s'agglomèrent. La dispersion est bonne dans l'acétone et le DMF et, à un moindre

niveau, dans le dichlorométhane où l'on retrouve une tendance légère à l'agglomération. Les groupes polaires $-COOH$ en surface des NTC bloquent la dispersion dans des solvants apolaires comme le toluène [Eit03] ;

- en fonction de la nature du solvant, le taux de greffage est plus ou moins important (Figure 8). Ainsi avec le toluène, solvant apolaire qui bloque la dispersion des NTC, on observe le greffage d'agglomérats ; tandis qu'avec le DMF, solvant fortement polaire et favorisant la dispersion des NTC, le greffage est très faible. Le meilleur greffage, pour l'estérification de Fischer, est obtenu avec l'acétone. Cependant l'acétone peut elle-même réagir et se greffer sur les groupes carboxyliques des fibres de carbone oxydées ;
- le greffage suivant l'estérification de Steeglich offre les meilleurs résultats (Figure 9) ;
- comme le montrent certaines zones non-couvertes par les NTC, le greffage n'est pas réparti de façon homogène sur les fibres. Même si la mèche de fibres est bien étalée sur son substrat de verre avant le dépôt des NTC, les fibres filtrent les NTC qui pénètrent difficilement au cœur de la mèche [Fan04] ;
- durant le traitement thermique de préparation, certaines zones peuvent être recouvertes par les fibres voisines et ainsi ne pas être oxydées et par conséquent non-greffées.

3 Tenue à rupture de composites renforcés par des NTC

Les éprouvettes de type mini-composite sont des composites unidimensionnels composés d'une seule mèche de fibre de carbone imprégnée par une matrice thermodurcissable. Ce type d'éprouvettes est efficace et rapide pour caractériser les performances des fibres. Une faible quantité de fibre est nécessaire, ce qui permet de tester un grand nombre d'éprouvettes. Seul le comportement de la mèche est testé sans interférence avec les phénomènes d'interface entre les mèches et les plis. Les essais mécaniques sur ces éprouvettes sont définis par la norme NF EN ISO 10618.

Il faut noter que ce type d'essai est aussi très répandu dans le domaine des composites à matrice céramique (C-SiC, C-C ...) [Nas99].

3.1 Réalisation d'éprouvettes mini-composites

Un moule spécial a été conçu et fabriqué pour obtenir des éprouvettes de section parfaitement rectangulaire et avec un taux de fibre maîtrisé (Figure 10). Après le traitement de greffage des NTC, seule la partie centrale des mèches de 160 mm est prélevée. La largeur des échantillons est égale à 3 mm, l'épaisseur est ajustée par la compression d'entretoises élastiques, agissant

comme des ressorts, par un ensemble de vis de réglage. Une épaisseur de $0,4\text{ mm}$ donne un taux de fibre de $V_F = 40\text{ vol}\%$. Après imprégnation des mèches placées dans le moule par une matrice époxy, de type bisphénol A associée avec un durcisseur amine, la polymérisation se déroule en deux phases. Un 1^{er} cycle de 12 h à température ambiante est suivi par une post-cuisson de 4 h à 100 °C . Avant imprégnation le mélange résine-durcisseur est dégazé pendant 1 h dans un caisson à vide.

Après cuisson, les extrémités de chaque mèche polymérisée sont collées entre deux talons en aluminium avec une colle structurale époxy ayant une haute tenue au cisaillement (Figure 10). La longueur utile des éprouvettes est de 80 mm . Pour faciliter l'alignement et ainsi minimiser les moments de flexion parasites, les éprouvettes ne sont pas montées directement dans les mors de la machine d'essai. Une liaison pivot glissant est intégrée dans les talons, le serrage se faisant sur les extrémités du cylindre de pivot. L'opérateur peut faire glisser l'éprouvette pour aligner les talons dans l'axe de traction. Les essais ont été réalisés à température ambiante avec une machine équipée d'une cellule de force de 5 kN à une vitesse déplacement imposée de $0,5\text{ mm/min}$.

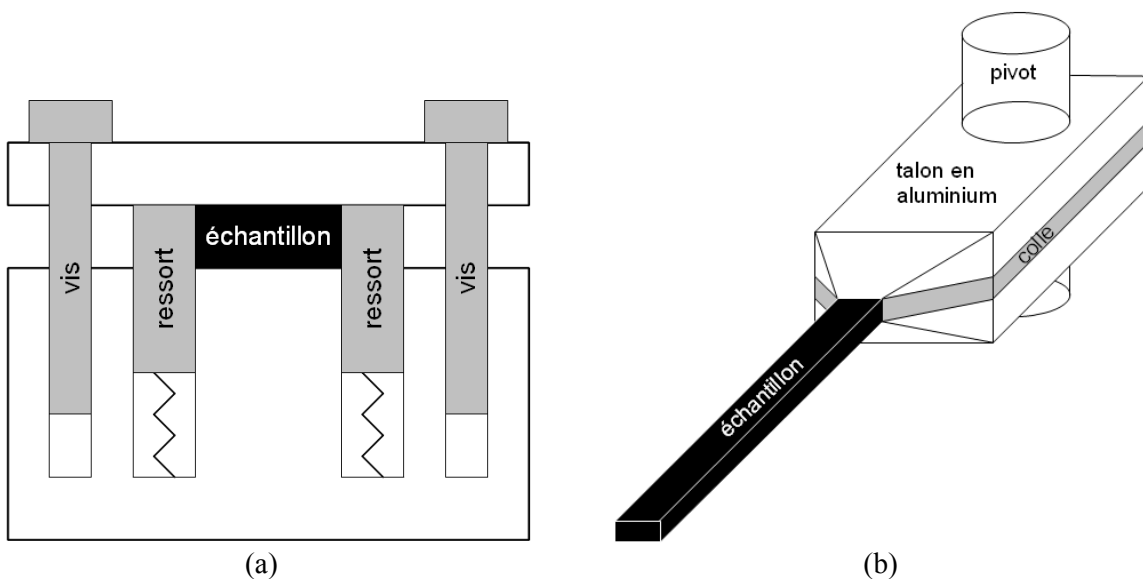


Figure 10 : (a) vue en coupe du moule pour éprouvette mini-composite, (b) schéma d'une éprouvette mini-composite avec talons collés et pivot intégré aux talons.

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 Dégradation des propriétés mécaniques durant le traitement de préparation

La première étape est d'évaluer les dégradations subies par les fibres durant les différentes phases du procédé de traitement thermique et de greffage. Pour ce faire, plusieurs séries d'éprouvettes mini-composites sont réalisées à partir de mèches prélevées aux différentes étapes de traitement.

Comparativement aux fibres de carbone n'ayant subi aucun traitement, le traitement de préparation induit des dégradations dans les fibres. Le désensimage entraîne une baisse d'environ 20% de la tenue à rupture. L'oxydation donne une nouvelle diminution d'environ 30%. La contrainte à rupture passant ainsi de 1450 MPa, avec un écart-type de 270, pour les éprouvettes mini-composites avec fibres ensimées à 680 MPa, avec un écart-type de 115, pour les fibres désensimées + oxydées. Le module de Young est quant à lui stable.

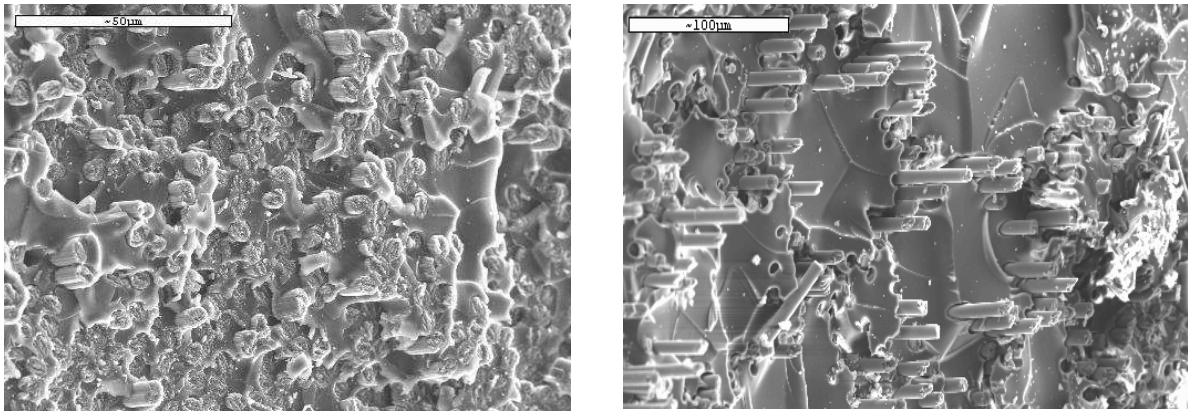
Bien que la température de traitement de 450 °C minimise la perte de masse de la fibre et qu'aucune piqûre de corrosion n'ait été observée à la surface des fibres, le traitement crée de nouveaux défauts dans la structure cristalline des fibres. Comme le montre la stabilité du module de Young, ces défauts ne détruisent pas la fibre proprement dite mais sont le site de concentrations de contrainte qui entraînent des ruptures prématurées.

Une dernière série d'éprouvette est testée avec des mèches ayant subi le traitement complet de préparation et de greffage mais avec des solutions ne contenant pas de NTC. Les propriétés mécaniques ne sont pas modifiées par la phase de greffage.

3.2.2 Amélioration de la tenue à rupture

Le greffage du réseau de NTC est fait suivant le procédé décrit précédemment (estérification de Steeglich). Le taux de greffage varie entre 0,17 et 1,36% de la masse des fibres. Le taux de fibres étant de 40%, le taux volumique de NTC dans le composite est compris entre 0,05 et 0,30%, avec l'hypothèse que les masses volumiques des NTC et des fibres soient égales ($\rho_{\text{fibre}} = \rho_{\text{NTC}} = 1800 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{epoxy}} = 1230 \text{ kg/m}^3$).

La distribution des fibres dans les éprouvettes mini-composites n'est pas homogène. L'observation des faciès de rupture montre des zones riches et des zones pauvres en fibres (Figure 11). Nous supposons que les zones riches sont créées par les groupes de fibres liées par des réseaux de NTC.



(a) zone riche en fibres

(b) zone pauvre en fibres

Figure 11 : micrographies MEB du faciès de rupture des éprouvettes mini-composites.

La contrainte à rupture du matériau composite change significativement avec le greffage des NTC (Figure 12). Pour un taux de greffage de 1,4% de NTC, la contrainte à rupture augmente ainsi de 62% et atteint la valeur de 1100 MPa. La valeur de référence utilisée est de 680 MPa et correspond aux fibres de carbone ayant subi le traitement complet avec des solutions sans NTC.

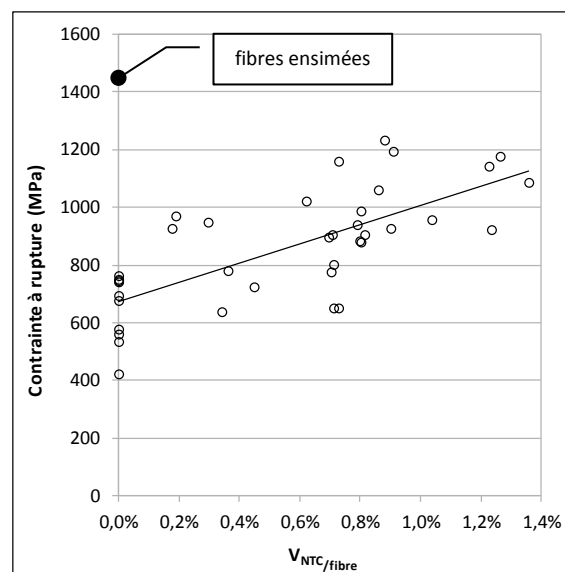


Figure 12 : évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la fraction volumique de NTC dans le composite.

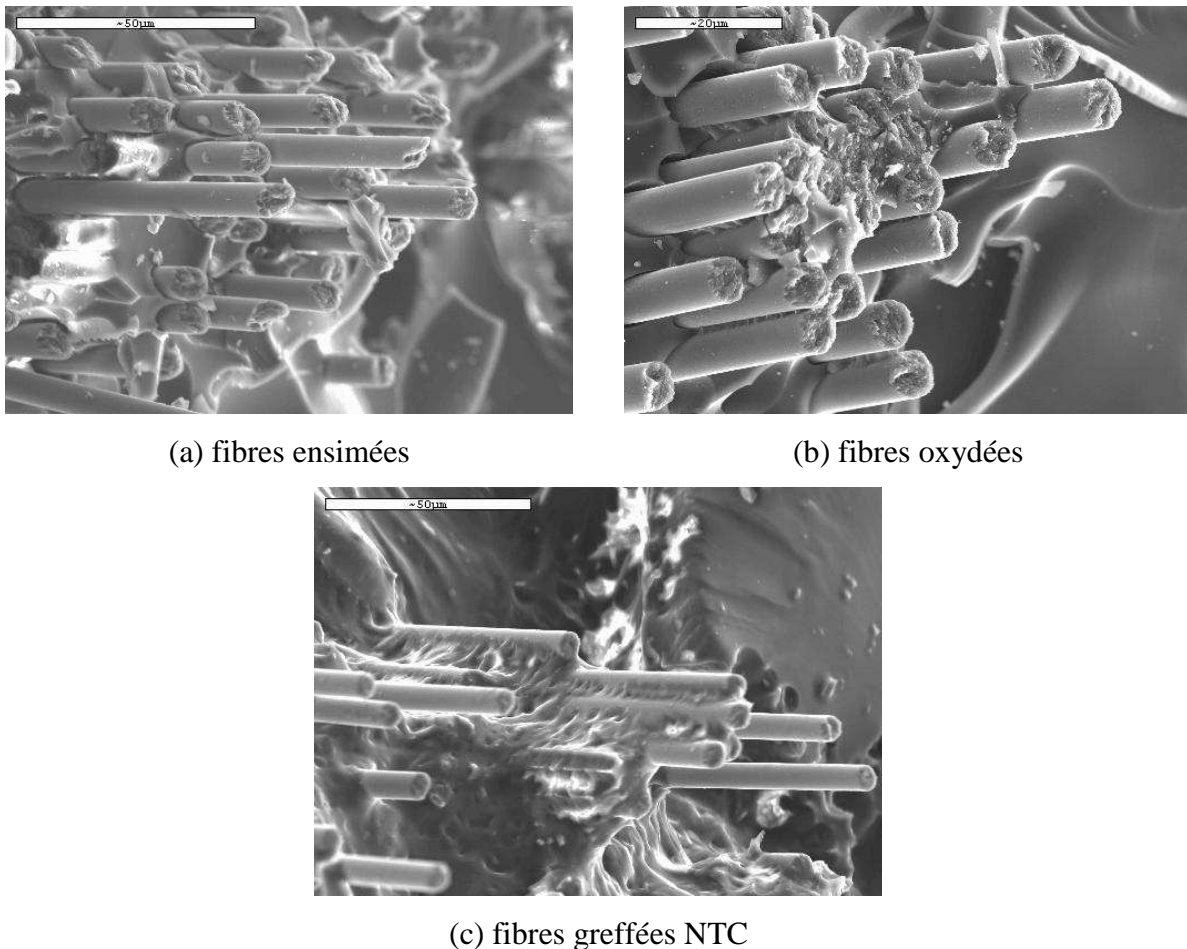


Figure 13 : micrographies obtenues par MEB du faciès de rupture d'éprouvettes mini-composites en fonction du traitement des fibres.

L'initiation et la propagation de la rupture dépend du traitement des fibres (Figure 13) :

- fibres ensimées : on observe le schéma classique de déchaussement des fibres. La rupture se propage à travers la matrice et le long des interfaces fibre/matrice. Une fibre est rompue lorsque la fissure se propageant le long de son interface avec la matrice rencontre une zone faible dans cette fibre. L'observation de la base des fibres déchaussées montre que la rupture interfaciale se propage aussi au sein du matériau ;
- fibres oxydées : l'oxydation des fibres crée des liaisons fibre/matrice et l'interface fibre/matrice est plus résistante. Une fissure initiée localement par la rupture d'une fibre faible se propage de manière brutale et instantanée en restant dans le même plan aux fibres voisines. Ensuite, après avoir traversé un paquet de fibres, la fissure se propage le long de l'interface des fibres placées à la périphérie du paquet, comme pour les fibres ensimées. Seule la rupture des fibres isolées entraîne un déchaussement ;

- fibres greffées NTC : on retrouve un comportement mixte entre fibres ensimées et fibres oxydées. Les fibres semblent liées par paquet avec une présence importante de résine adhérant sur les fibres et dans les espaces inter-fibres. On suppose que des NTC reliant les fibres sont responsables de ce phénomène. Des observations avec un MEB de haute qualité permettraient-elles d'observer des NTC ?

Cependant, avec une contrainte à rupture de 1450 MPa pour les composites fabriqués à partir de fibres ensimées, le gain amené par les NTC n'est pas suffisant pour contrebalancer la perte de propriétés consécutive au traitement thermique de préparation. La meilleure solution consisterait à intégrer la phase de greffage des NTC directement durant la synthèse des fibres. En effet, tous nos tests ont été réalisés avec des fibres de carbone ensimées que nous nous sommes procurées auprès d'un distributeur commercial. Le désensimage nécessaire pour accéder à la surface des fibres semble entraîner des dégradations. De plus l'état de surface précis de ces fibres nous étant inconnu nous procédons à un traitement d'oxydation qui est peut-être inutile, les fibres étant naturellement oxydées en surface. L'intégration du greffage dans le procédé de synthèse des fibres éliminerait de facto les traitements de désensimage et d'oxydation.

Dans un procédé industriel le greffage pourrait être fait par le passage en continu des fibres dans des bains successifs. La pénétration des NTC serait alors plus efficace et le greffage mieux réparti sur toute la surface des fibres et minimiserait les zones de faible densité de NTC.

3.3 Rôles des NTC dans le renforcement ?

A la lumière des résultats expérimentaux, l'action des NTC sur la tenue à rupture des composites est nette mais leur rôle demeure imprécis. Plusieurs hypothèses sont envisageables :

- l'ajout d'une 3^{ème} phase dans le matériau composite matrice/fibre : malgré leurs propriétés mécaniques très élevées, le taux volumique de NTC est trop faible pour qu'ils aient une action significative en tant que renfort. D'autant plus que les NTC sont assez peu alignés dans le sens des fibres ce qui diminue leur efficacité dans le sens longitudinal du composite ;
- l'effet barreau d'échelle : le pontage des fibres entre elles par des NTC ressemble typiquement aux liaisons réalisées par les barreaux d'une échelle. Une action sur un des montants est transmise à l'autre montant par l'intermédiaire des barreaux. Cette analogie est pertinente uniquement pour une mèche de fibre non imprégnée de résine ;

- le blocage des propagations de fissures dans la matrice par les NTC : les fissures se propagent de manière préférentielle à l'interface fibre/matrice car il s'agit de la zone généralement la plus faible du composite. Une fissure rencontrant un NTC doit alors dévier ce qui augmente la distance à parcourir avant rupture ou vaincre cet obstacle ayant une meilleure ténacité que l'interface fibre/matrice, ce qui nécessite aussi une énergie supplémentaire ;
- l'augmentation de la tenue interfaciale. Downs et al. [Dow96] et Thostenson et al. [Tho02] ont fait croître par CVD une forêt dense de nanotubes courts sur la surface de fibre de carbone. Des essais de fragmentation sur des éprouvettes mono-filamentaires, avec une matrice polyvinylethylacetate, montrent une multiplication par un facteur 4,75 de la tenue interfaciale [Dow96]. Cette amélioration est limitée à 15% avec une matrice époxy [Tho02] ;
- des NTC longs augmentent la cohésion entre les fibres de carbone et la matrice par un effet d'accrochage mécanique, qualifié d'effet harpon par [Hun09] ;
- les NTC forment avec la matrice un matériau composite aux propriétés supérieures à celles de la matrice pure [Zho08]. Cette matrice améliorée permet un transfert de charge par cisaillement entre fibres plus efficace.

Globalement les NTC interviennent en limitant la génération et/ou la propagation des fissures. La morphologie des NTC et de leur réseau détermine précisément leur action.

4 Influence des réseaux de NTC sur le transfert de charge entre 2 fibres de carbone

4.1 Introduction

Nous avons voulu explorer une des actions possibles des NTC, l'amélioration du transfert de charge, et qui nous semble la plus pertinente dans le cas de NTC longs et occupant l'espace séparant les fibres de carbone. Le transfert de charge se définit comme la capacité de transférer le chargement mécanique entre deux fibres voisines par l'intermédiaire de la matrice environnante. Cette propriété est fondamentale dans la tenue à rupture des composites unidirectionnels. Une fibre rompue prématurément entraîne une surcharge des fibres voisines et ainsi une augmentation de la contrainte dans ces fibres, ce qui peut entraîner une rupture en cascade des fibres jusqu'à la ruine finale (Figure 13-b). Le rôle de la matrice est de permettre à la fibre rompue de reprendre le plus rapidement possible son action mécanique.

De nombreux travaux ont été consacrés à la modélisation du transfert de charge. Le premier modèle analytique dit de « Shear-Lag » [Cox52] a été complété pour tenir compte de la

position des autres fibres voisines, de la rigidité axiale de la matrice et de son comportement viscoélastique [Hed67, Och91, Sas93, Lag89]. Avec le développement de la puissance de calcul des ordinateurs, ces études analytiques ont été complétées par des simulations basées sur la méthode des éléments finis. Récemment Blassiau et al. ont réalisé des modélisations 3D en prenant en compte un comportement élastique, viscoélastique ou élastoplastique pour la résine et la présence d'une fissure à l'interface fibre/matrice [Bla05].

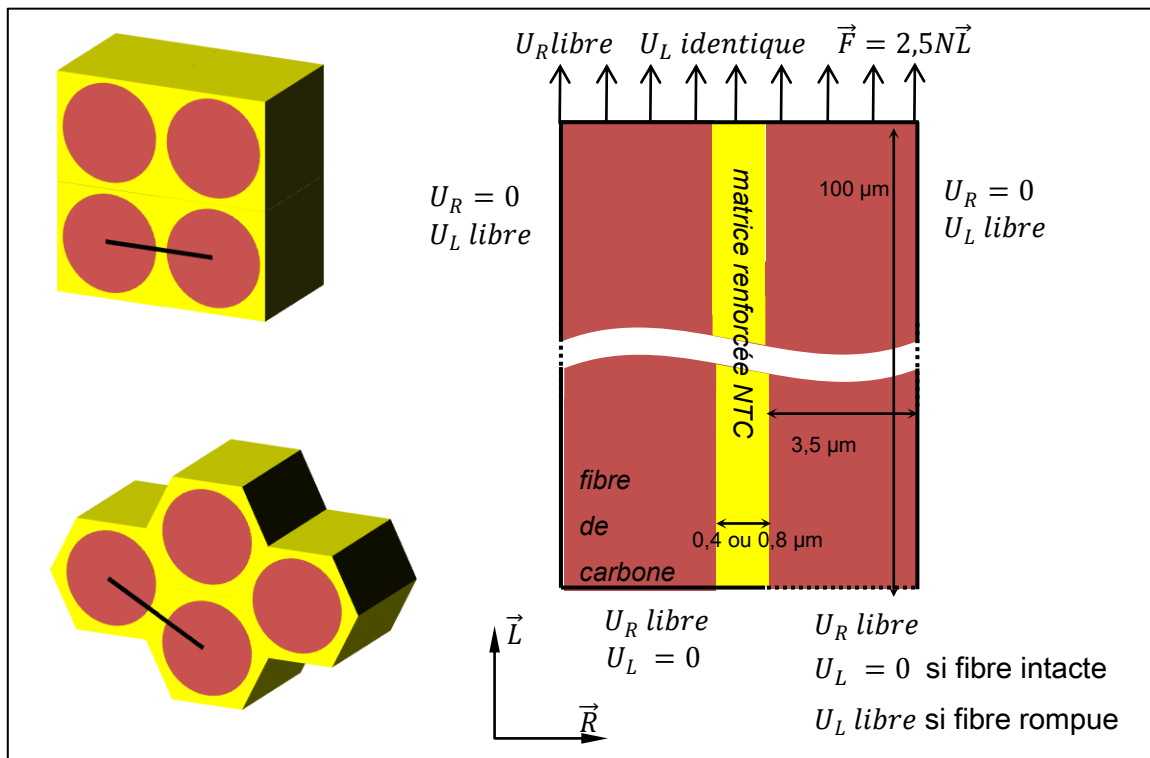


Figure 14 : caractéristiques générales du modèle utilisé pour l'étude du transfert de charge entre fibres voisines.

Notre démarche est avant tout une recherche d'informations qualitatives sur le rôle que peut jouer un réseau de NTC. La modélisation par éléments finis répond parfaitement à notre besoin car elle permet de faire varier la morphologie du réseau de NTC et de suivre les variations de transfert de charge. La démarche de travail adoptée est :

- générer un VER composé de deux fibres de carbone séparées par une zone de matrice renforcée par un réseau de NTC ;
- appliquer des conditions aux limites et de périodicité simulant un champ de contrainte uniaxiale dans le sens des fibres ;

- comparer le transfert de charge entre les 2 fibres de carbone entre un VER dont les 2 fibres sont intactes et un VER dont une des fibres est rompue ;
- faire varier la morphologie du réseau de NTC pour comprendre son rôle sur le transfert de charge.

4.2 Modèle éléments finis

Les maillages sont créés avec le mailleur du logiciel Cast3M [Cas]. Un maillage est constitué de 2 fibres de carbone, une zone de matrice séparant les 2 fibres et un réseau de NTC situé dans la matrice. Dans un souci d'efficacité et de faisabilité, nous avons choisi de travailler en 2 dimensions et donc de ne modéliser qu'un plan de coupe (Figure 14).

La résolution du problème est faite avec l'hypothèse des contraintes planes. Cette hypothèse se justifie si l'on considère que la dimension hors-plan caractéristique du problème est le diamètre des NTC.

4.2.1 Paramètres géométriques

Longueur des fibres : fixée à $100 \mu m$

Diamètre des fibres : fixé à $7 \mu m$

Diamètre des NTC : par défaut $50 nm$

Distance inter-fibres : par défaut $0,4 \mu m$, ce qui correspond, respectivement, à un taux de fibres $V_F = 70$ ou $73 vol\%$ respectivement pour une distribution hexagonale ou carrée (Figure 14). Une distance de $0,8$ correspond à $V_F = 60$ ou $63 vol\%$.

Cette distance dépend du taux de fibres dans le composite. La répartition des fibres dans la section d'un composite unidirectionnel suit une distribution carrée ou hexagonale. Lorsque le taux de fibre augmente, l'arrangement hexagonal est privilégié car il permet d'augmenter la compacité du composite.

4.2.2 Conditions aux limites et périodicité

Les degrés de liberté des éléments aux bords du VER sont fixés suivant le schéma suivant :

- frontières droite et gauche du maillage : déplacement $U_R = 0$ et déplacement U_L libre ;
- frontière supérieure : U_R libre et U_L identique pour tous les nœuds, et une force $\vec{F} = 2,5N\vec{L}$ est répartie de manière uniforme sur l'ensemble de ces nœuds ;

- frontière inférieure : U_R libre et $U_L = 0$ pour tous les nœuds sauf pour les nœuds de la base de la fibre de droite qui sont libres si cette fibre est rompue, ou bloqués si la fibre est intacte.

Ces conditions de périodicité amènent à considérer que, dans le matériau, une fibre sur deux est rompue. On ne se situe donc pas dans les hypothèses utilisées pour établir les modèles analytiques issus du premier modèle de Shear Lag de Cox [Cox52], où on considère le transfert de charge entre une fibre rompue et une fibre voisine dans un milieu infini ayant les propriétés homogénéisées du composite intact.

4.2.3 Réseau de NTC

Les clichés de microscopie électronique montrent que les NTC greffés sur les fibres sont orientés dans toutes les directions (Figure 9). Nous avons choisi de restreindre l'étude aux deux cas les plus extrêmes en comparant l'action de NTC orientés dans le sens des fibres de carbone et l'action de NTC orientés perpendiculairement aux fibres et pouvant les relier entre-elles. Ces deux familles de NTC sont nommées respectivement NTC longitudinaux et NTC radiaux.

Cette configuration permet aussi de générer de manière relativement efficace des maillages en se basant sur une grille. Avec des NTC orientés aléatoirement, les intersections entre NTC seraient complexes à mailler. Cette problématique du maillage d'un réseau de NTC orientés aléatoirement est abordée de manière plus profonde dans le Chapitre 5.

4.2.3.1 Méthode de génération des NTC

La méthode de génération des NTC est expliquée pour les NTC radiaux. Elle est basée sur des tirages aléatoires de probabilités de naissance et de croissance.

La base du maillage est un quadrillage de pas égal au diamètre d'un NTC. Ce quadrillage est maillé avec des éléments QUA4, auxquels sont affectées par défaut les propriétés de la matrice.

Chaque élément de la 1^{ère} colonne se voit attribuer une possibilité de se transformer en NTC. Pour ce faire, une valeur de mutation tirée aléatoirement est attribuée à chaque élément. Les éléments mutants sont ceux dont cette valeur est supérieure à un seuil fixé par l'opérateur.

Ensuite cette première colonne est recopiée sur la 2^{ème} colonne du maillage. Une probabilité de continuité est affectée à chaque NTC suivant une méthode similaire à leur naissance. Certains NTC continuent donc à croître et voient leur longueur augmenter de 1 élément, tandis que d'autres arrêtent leur croissance. Comme pour la 1^{ère} colonne, des nouveaux NTC peuvent apparaître.

Cette procédure est reproduite autant de fois que nécessaire pour parcourir l'ensemble du maillage. Cependant, la probabilité de continuité d'un NTC diminue avec sa longueur. Plus un NTC est long moins il a de chances de continuer à se développer.

On obtient au final une série de NTC répartis sur l'ensemble du maillage et de longueur aléatoire. L'ensemble des tirages aléatoires régissant la création des NTC est accessible par l'utilisateur du code de calcul. Il est possible de restreindre la dispersion des tirages et de les centrer plus ou moins fortement sur une valeur donnée.

La même technique est appliquée pour définir les NTC longitudinaux en balayant le quadrillage ligne par ligne.

4.2.3.2 *Intersections entre NTC*

Les propriétés de l'intersection entre 1 NTC longitudinal et 1 NTC radial sont définies arbitrairement comme étant celle du NTC longitudinal.

4.2.3.3 *NTC perpendiculaires*

Des NTC pourraient aussi être créés dans la direction perpendiculaire au plan de travail. Ces NTC, visibles par leur section, seraient maillés par un seul élément QUA4. Une étude préliminaire nous a montré que ces NTC sont très peu influents. Par conséquent, pour simplifier le nombre de paramètres d'étude, il n'y a pas de NTC perpendiculaires dans les maillages générés.



Figure 15 : raffinement du maillage NTC et remaillage de la matrice. (a) représentation initiale. (b) représentation après raffinement et remaillage.

4.2.3.4 Raffinement du maillage

Une fois construit, le réseau de NTC est constitué d'éléments QUA4 ayant pour dimension latérale le diamètre des NTC. Ce maillage est affiné en divisant la taille des éléments. Pour ce faire les contours du maillage initial sont projetés sur une nouvelle grille de pas égal au diamètre des NTC divisé par 2 (Figure 15). Une série de tests avec des raffinements de 2, 4 et 8 a montré que les résultats évoluaient assez peu pour un raffinement supérieur à 2. Enfin les éléments linéaires sont transformés en éléments quadratiques QUA8.

4.2.4 Maillage de la matrice et des fibres de carbone

Afin de diminuer les temps de calcul, la matrice est remaillée en éléments TRI6 à partir du contour du maillage des NTC (Figure 15). La taille des éléments des frontières entre matrice et fibres de carbone est égale à celle du maillage affiné du réseau de NTC.

Les maillages des fibres de carbone sont aussi composés d'éléments TRI6, avec un maillage plus large.

4.2.5 Exemples de VER générés

Au final, avec les différents paramètres de réglage du maillage, il est possible de générer de multiples VER représentatifs des différentes morphologies de réseau de NTC (Figure 16).

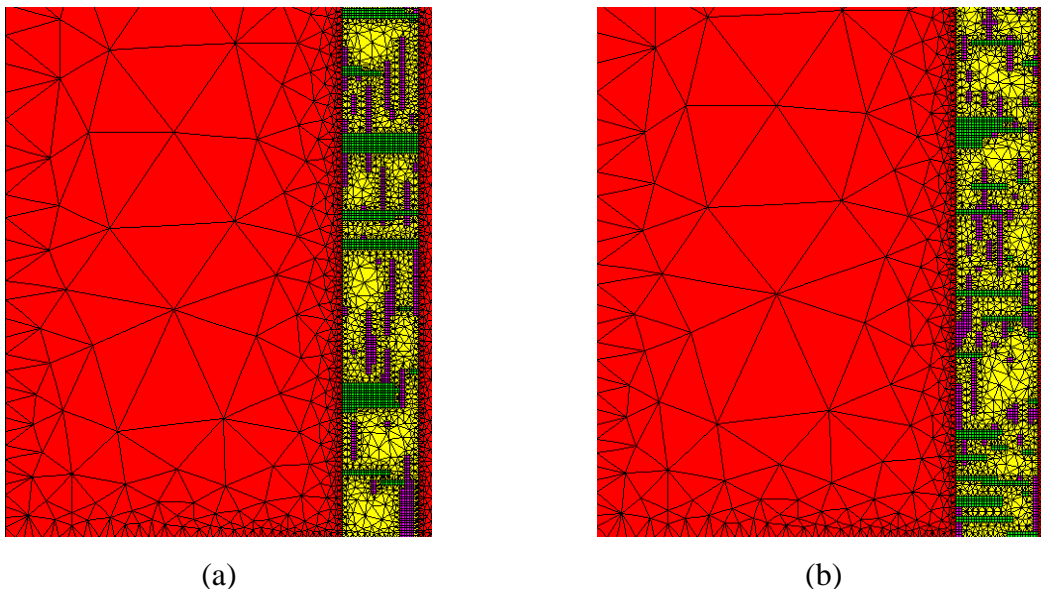


Figure 16 : vues partielles de VER générés et maillages des frontières. (a) NTC longs, (b) NTC courts. Rouge = fibre de carbone, jaune = matrice, vert = NTC radiaux, violet = NTC longitudinaux.

4.2.6 Définitions des différents taux volumiques

Le maillage est composé de 4 phases distinctes : matrice, NTC longitudinaux, NTC radiaux et fibres de carbone. Les taux volumiques utilisés sont précisés en (1).

$$\begin{aligned}
 V_{NTC_{R/F}} &= \frac{Surf_{NTC_{radiaux}}}{Surf_{fibres}} \\
 \text{NTC/fibres} \quad V_{NTC_{L/F}} &= \frac{Surf_{NTC_{longitudinaux}}}{Surf_{fibres}} \\
 V_{NTC/F} &= V_{NTC_{R/F}} + V_{NTC_{L/F}} \\
 \text{NTC/matrice} \quad V_{NTC/M} &= \frac{Surf_{NTC_{radiaux}} + Surf_{NTC_{longitudinaux}}}{Surface_{matrice}} \quad (1) \\
 &= V_{NTC_{R/M}} + V_{NTC_{L/M}} \\
 \text{NTC/matériau} \quad V_{NTC} &= \frac{Surf_{NTC}}{Surf_{fibres} + Surf_{matrice} + Surf_{NTC}} \\
 \text{Fibre/matériau} \quad V_F &= \frac{Surf_{fibres}}{Surf_{fibres} + Surf_{matrice} + Surf_{NTC}}
 \end{aligned}$$

4.2.7 Propriétés des matériaux

Dans son étude par éléments finis du transfert de charge Blassiau modélise le comportement de la résine de manière élastique, viscoélastique ou élastoplastique [Bla05]. D'un point de vue qualitatif les résultats obtenus sont identiques.

Ici, la matrice est considérée comme parfaitement élastique isotrope. Des essais de traction sur des éprouvettes de résine pure utilisée pour fabriquer les éprouvettes mini-composites ont permis de déterminer le module d'Young à $E = 4,2 \text{ GPa}$. Le coefficient de Poisson est fixé à $\nu = 0,35$.

Les fibres de carbone et les NTC sont considérés comme parfaitement élastique isotrope transverse. Un nombre important de valeur circule à propos de la rigidité des nanotubes de carbone dans la littérature. Il faut noter que la notion de module de Young utilisé en mécanique des milieux continus est une approximation forte pour un matériau qui, comme un nanotube mono-paroi, a une épaisseur d'un atome (en acceptant que la notion d'épaisseur soit valable pour un atome). La nature précise des nanoparticules utilisées pour le greffage chimique nous semble incertaine entre nanotube multi-parois et nanofibre (Paragraphe 2.1). Nous avons choisi d'utiliser les propriétés des NTC mono-parois (Tableau 1), car ce jeu de

valeur permet de plus de renforcer le côté anisotrope des nanoparticules et de mettre en exergue les problèmes liés à leur orientation.

Tableau 1 : coefficients d'élasticité des nanotubes mono et multi-parois et des fibres de carbone, L étant l'axe principal du NTC.

| | E_L (GPa) | E_T (GPa) | ν_{LT} | ν_{TT} (inutile en 2D) | G_{LT} (GPa) |
|-----------------------------|-------------|-------------|------------|-------------------------------|----------------|
| Nanotube mono-paroi [Ash05] | 580 | 9,4 | 0,18 | 0,9 | 17,2 |
| Fibre [Ler96] | 294 | 23 | 0,02 | 0,35 | 30 |

4.3 Méthode d'estimation de l'efficacité du transfert de charge

L'objectif est de vérifier si un réseau de NTC permet d'améliorer le transfert de charge entre une fibre rompue et sa voisine intacte. Pour cela la contrainte longitudinale est déterminée sur tous les nœuds de la frontière droite du maillage, correspondant à l'axe central de la fibre qui peut être rompue. On définit le coefficient de rechargement $C_R(L)$ par le rapport entre les contraintes longitudinales, en configurations rompue et intacte (2). On en déduit la longueur inefficace de la fibre rompue $L_{inefficace}$ (3). La longueur inefficace est définie comme le double de longueur de fibre nécessaire à partir de la rupture pour que la charge mécanique supportée par la fibre en configuration rompue soit égale à 90% de celle de la fibre en configuration intacte [Bla05].

$$C_R(L) = \frac{\sigma_{LL}^{config\ rompue}(L)}{\sigma_{LL}^{config\ intacte}(L)}, 0 \leq L \leq L_{fibre} \quad (2)$$

$$L_{inefficace} = 2 * L^{C_R(L)=0,9} \quad (3)$$

Notre objectif étant d'étudier le rôle d'un réseau de NTC situé dans la matrice entre les 2 fibres, le gain apporté par le réseau est estimé en comparant la longueur inefficace obtenue pour une matrice renforcée par des NTC avec celle obtenue avec une matrice sans NTC (4). Le gain G_L représente l'efficacité du réseau de NTC modélisé. Cette grandeur dépend de la morphologie de ce réseau.

$$G_L = \frac{L_{inefficace}^{avec\ NTC} - L_{inefficace}^{sans\ NTC}}{L_{inefficace}^{sans\ NTC}} \quad (4)$$

Il est possible de calculer des grandeurs équivalentes pour la deuxième fibre du modèle. On étudie alors dans ce cas le coefficient de surcharge $C_S(L)$ que doit supporter cette fibre pour suppléer la fibre rompue (5).

$$C_S(L) = \frac{\sigma_{LL}^{config\ rompue}(L)}{\sigma_{LL}^{config\ intacte}(yL)}, 0 \leq L \leq L_{fibre} \quad (5)$$

$$C_S^{max} = C_S(0) \quad (6)$$

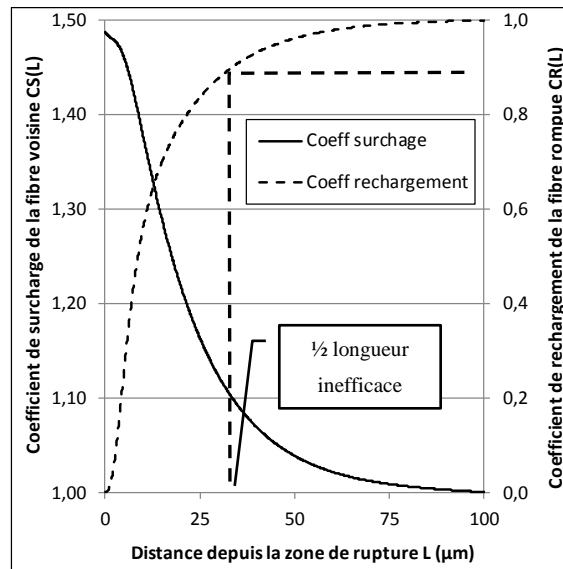


Figure 17 : évolution du coefficient de surcharge et du coefficient de rechargement des fibres saine et rompue pour une matrice non renforcée, $V_F = 60\%$.

4.4 Validation de la méthode

4.4.1 Matrice non renforcée

Pour valider le modèle développé, on simule le transfert de charge obtenu avec une matrice non renforcée pour différents taux de fibres (Figure 17). Le coefficient de surcharge de la fibre saine est maximum au niveau de la rupture de fibre et diminue tandis que la fibre rompue est rechargée progressivement. Contrairement au modèle de Shear-lag, dans notre modèle, la matrice peut supporter de la charge. Par conséquent le coefficient de surcharge maximum C_S^{max} est inférieur à 2.

Plus le taux de fibre est élevé, plus le transfert de charge se fait de manière efficace ; la fibre rompue retrouvant plus rapidement un niveau de chargement mécanique conséquent (Figure

18). En contrepartie la surcharge supportée par la fibre intacte augmente. Les évolutions de $C_S(L)$ et $L_{inefficace}^{sans\ NTC}$ en fonction de V_F ont une allure quasi-linéaire, avec une dépendance plus forte pour $L_{inefficace}^{sans\ NTC}$.

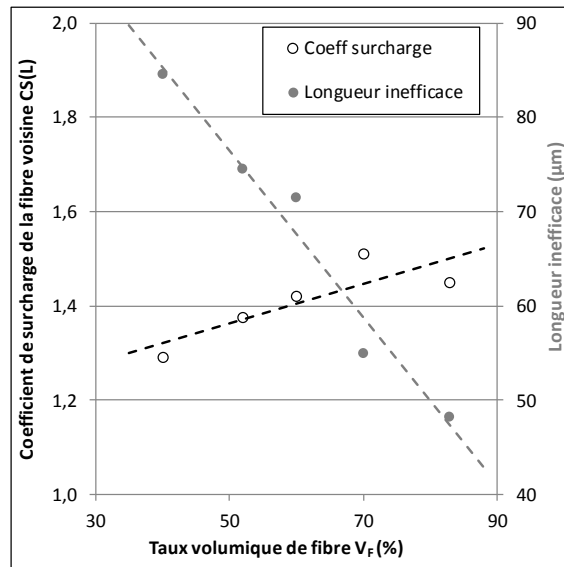


Figure 18 : valeurs moyennes du coefficient de surcharge et de la longueur inefficace pour une matrice non renforcée obtenues à différents taux de fibres.

Les valeurs obtenues sont en cohérence avec celles relevées dans la littérature. Avec un modèle 3D à $V_F = 40\%$, Blassiau [Bla05] évalue $C_S^{max} = 1,407$ et $L_{inefficace}^{sans\ NTC} = 67,104\ \mu m$. Nous obtenons $C_S^{max} = 1,291$ et $L_{inefficace}^{sans\ NTC} = 84,588\ \mu m$. Ces différences s'expliquent d'une part par la différence de modélisation et d'autre part par un module de cisaillement des fibres plus élevé pour Blassiau ($G = 80\ GPa$).

4.4.2 Sensibilité des résultats au maillage

Pour estimer la sensibilité des résultats au maillage de la matrice renforcée, on compare les résultats obtenus avec différents maillages. Les propriétés affectées au maillage NTC sont celles de la matrice. Il s'agit donc de déterminer l'évolution du transfert de charge entre 2 fibres séparées par de la matrice pure, la seule variable étant le maillage représentant cette matrice.

Pour un même taux de fibres, entre les différents maillages testés, l'écart-type obtenu sur la longueur inefficace et le coefficient de surcharge est de l'ordre de 5,0%.

Pour minimiser l'influence du maillage, le même maillage sera utilisé pour la configuration avec NTC et la configuration sans NTC ; seules les propriétés matérielles du maillage

représentant les NTC sont modifiées et reçoivent les propriétés des NTC ou de la matrice. Le gain sur la longueur inefficace G_L obtenu grâce à un réseau de NTC sera donc toujours calculé en se basant sur la longueur inefficace calculée pour ce maillage avec des propriétés de la matrice, et non par rapport à une valeur de référence standard et unique.

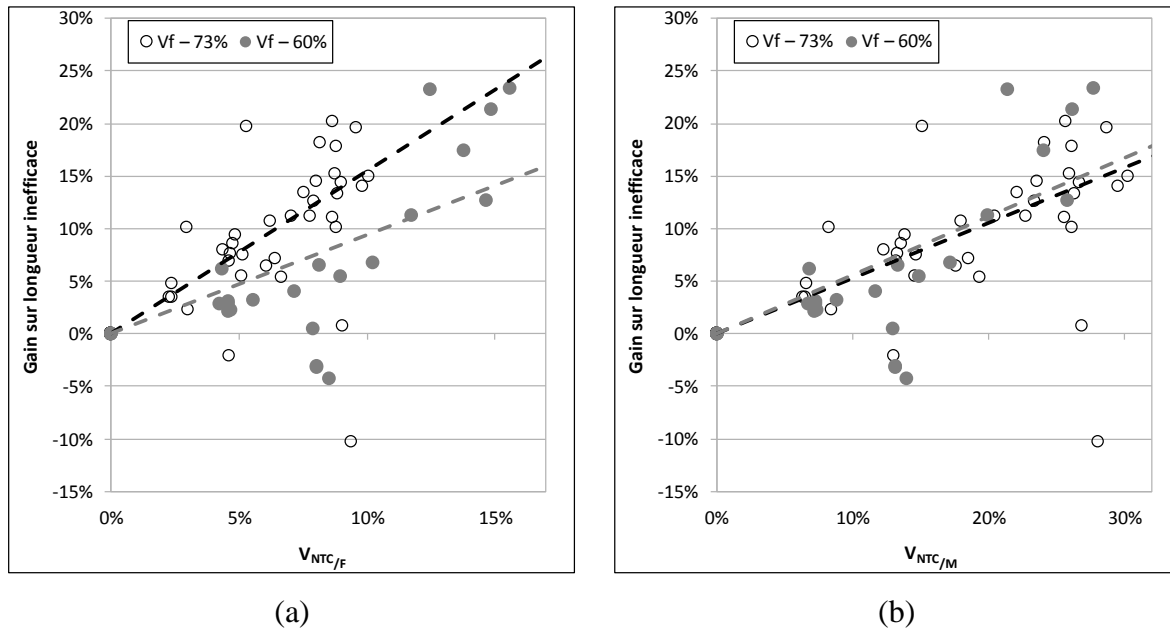


Figure 19 : gain sur la longueur inefficace en fonction des taux volumiques de NTC (a) – défini par rapport aux fibres $V_{NTC/F}$ et (b) – défini par rapport à la matrice $V_{NTC/M}$.

4.5 Résultats

4.5.1 Taux de greffage de NTC

Globalement, l'efficacité du transfert de charge est améliorée par le réseau de NTC et est plus efficace à taux de fibre élevé (Figure 19-a). En effet, à taux de NTC $V_{NTC/F}$ égal, le nombre de NTC présents dans la matrice augmente lorsque le taux de fibre augmente. La matrice est alors plus efficace. De plus, la Figure 19-b démontre que quel que soit le taux de fibre, le transfert de charge dépend uniquement du taux de NTC dans la matrice $V_{NTC/M}$. Ainsi plus $V_{NTC/M}$ est élevé, plus la longueur inefficace diminue et la fibre rompue redevient active rapidement. Cela confirme que le rôle des NTC est principalement de renforcer la matrice et qu'ils n'agissent pas comme un 2^{ème} renfort supportant une partie du chargement mécanique.

4.5.2 Morphologie du réseau

Dans certains cas, le réseau de NTC peut être défavorable et la longueur inefficace augmente ($G_L < 0$). De même pour deux taux volumiques de NTC identiques, le gain G_L peut-être différent. La morphologie et la disposition des NTC dans l'espace inter-fibres doivent donc être prises en compte. Comme le montre la Figure 20, les NTC radiaux et longitudinaux semblent avoir un effet équivalent. Les NTC n'agissent donc pas comme un 2^{ème} élément de renfort, sinon l'action des NTC longitudinaux devrait être supérieure à celles des NTC radiaux.

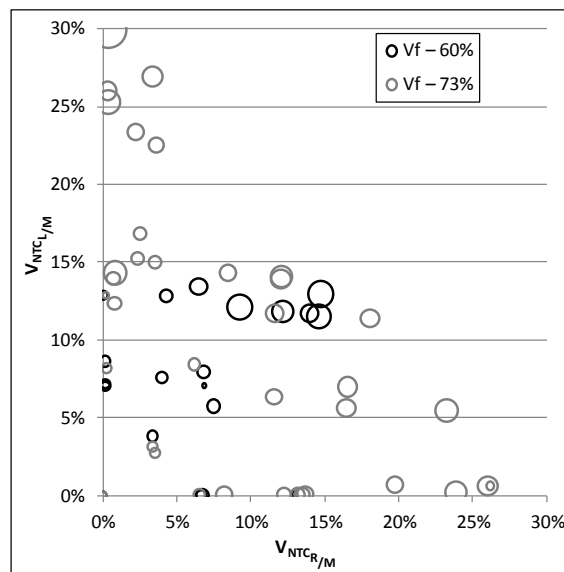


Figure 20 : gain sur la longueur inefficace en fonction de la répartition des NTC radiaux et longitudinaux. Le gain est représenté par le diamètre des points du graphique ($\bigcirc=20\%$).

4.5.3 Action localisée autour de la rupture

Pour cette étude, seule une partie des fibres est greffée avec des NTC. Il s'agit de la partie inférieure proche de la rupture. Le taux volumique de NTC sur la zone greffée est de $V_{NTC/M} = 13 \text{ vol}\%$. Au-delà de $30 \mu\text{m}$ après la zone de rupture, les NTC n'améliorent pas le transfert de charge (Figure 21). Ceci coïncide avec la moitié de la longueur inefficace qui est de l'ordre de $30 \mu\text{m}$. L'action des NTC est donc localisée autour de la zone de rupture.

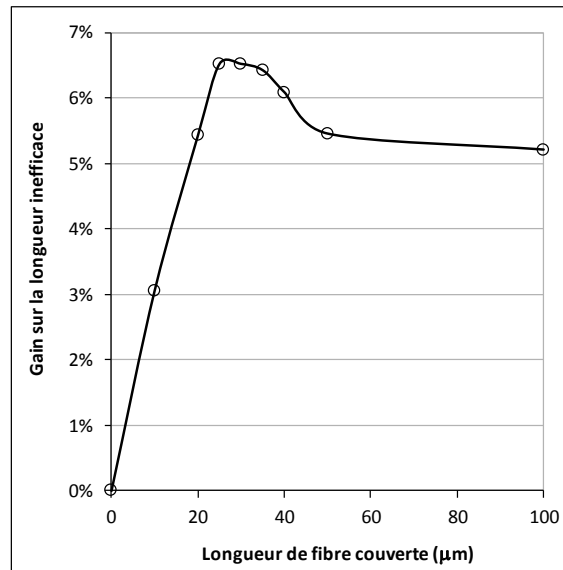


Figure 21 : gain sur la longueur inefficace pour un greffage partiel des fibres de carbone.

Une longueur de fibre couverte de $XX \mu m$ indique que des NTC sont présents sur uniquement $XX \mu m$ de la longueur des fibres en partant de la zone de rupture. Le taux de NTC est de $V_{NTC/F} = 14 \text{ vol}\%$ sur la longueur de fibre greffée.

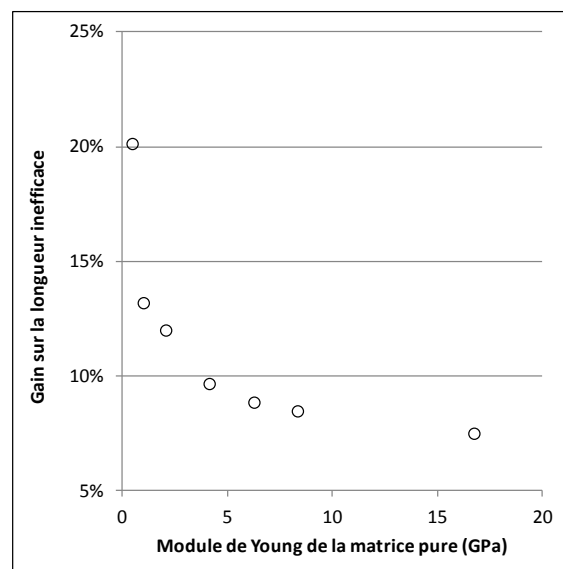


Figure 22 : gain sur la longueur inefficace en fonction du module de Young de la matrice pure, $V_{NTC/M} = 15 \text{ vol}\%$.

4.5.4 Renforcement de la matrice

Une matrice faiblement rigide est peu efficace en terme de transfert de charge. En la renforçant avec des NTC, sa rigidité augmente de manière relativement importante, ainsi que le transfert de charge (Figure 22). Avec une matrice de rigidité élevée, le bénéfice apporté par les NTC est moindre car la matrice est déjà efficace.

4.6 Comparaison avec une matrice renforcée homogénéisée

Dans le Chapitre 3, un modèle d'estimation par homogénéisation a été présenté. Il donne l'évolution des coefficients d'élasticité d'une matrice renforcée par des nanotubes en fonction de différents paramètres choisis par l'utilisateur (distribution spatiale, propriétés des constituants, etc). Ces valeurs de E, G et ν sont utilisables dans le modèle de transfert de charge entre deux fibres. Au lieu de modéliser un réseau de NTC par un maillage spécifique, on attribue à tous les éléments du maillage séparant les deux fibres les propriétés de la matrice renforcée homogénéisée. On obtient alors le gain sur la longueur inefficace.

4.6.1 Orientation aléatoire des NTC

Le calcul a été fait avec les paramètres suivants :

| | |
|----------------------|--|
| diamètre NTC | fixe $\phi_{NTC} = 50 \text{ nm}$ |
| longueur NTC | suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$ est égale à la distance inter-fibre pour un taux de fibre $V_F = 70\%$ (Paragraphe 4.2.1) |
| orientation spatiale | aléatoire |
| position spatiale | aléatoire |
| taux de charge | $V_{NTC/M}$ aléatoire entre 0 et 30% |

L'évolution du module de Young, du module de cisaillement et du coefficient de Poisson en fonction du taux volumique de NTC dans la matrice est donnée par la Figure 23. La matrice renforcée est quasiment isotrope dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) ($E_x = E_y$), la relation $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ n'est cependant pas respectée.

Le matériau homogénéisé aléatoire donne le comportement moyen en terme de transfert de charge (Figure 24). Le gain sur la longueur inefficace augmente de manière quasi-linéaire avec le taux volumique de NTC, on note une légère inflexion de la pente à partir de $V_{NTC/M} = 20\%$.

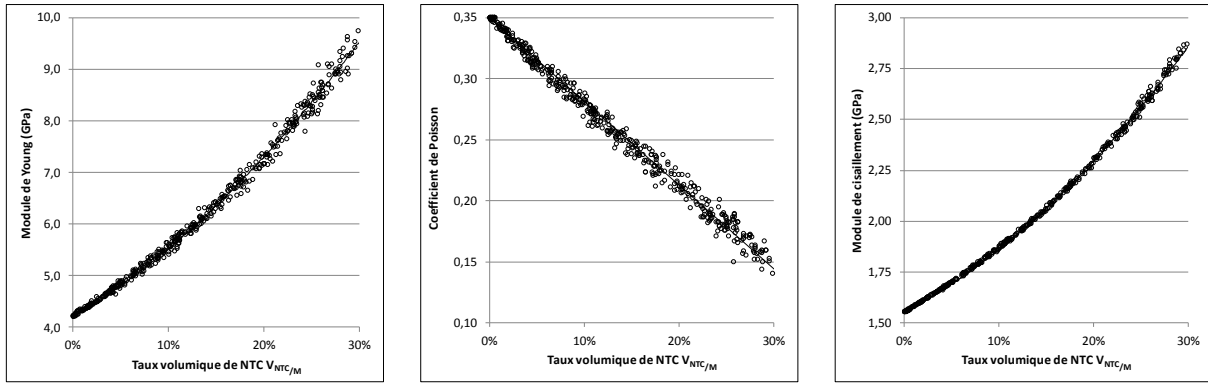


Figure 23 : évolution des coefficients d'élasticité d'une matrice renforcée en fonction du taux volumique de NTC et pour une distribution aléatoire des NTC, à partir du modèle d'homogénéisation présenté au Chapitre 4.

4.6.2 Orientation préférentielle des NTC

Dans un premier temps, un calcul d'homogénéisation a été fait avec les paramètres suivants :

| | |
|----------------------|--|
| diamètre NTC | fixe $\phi_{NTC} = 50 \text{ nm}$ |
| longueur NTC | suit une loi gaussienne avec $\overline{L_{NTC}} = 400 \text{ nm}$ et $\sigma_{NTC} = 80 \text{ nm}$ est égale à la distance inter-fibre pour un taux de fibre $V_F = 70\%$ (Paragraphe 4.2.1) |
| orientation spatiale | identique pour tous les NTC et parallèle à l'axe \vec{x} |
| position spatiale | aléatoire |
| taux de charge | $V_{NTC/M} = V_{NTC_R/M}$ aléatoire entre 0 et 30% |

Il permet de déterminer l'évolution des caractéristiques élastiques d'une matrice renforcée par des NTC orientés dans une seule direction (axe \vec{x}) en fonction du taux de NTC. On en extrait, par interpolation, les propriétés d'un VER avec $V_{NTC/M} = 15\%$ (7).

$$\begin{aligned}
 E_x &= 11,55 \text{ GPa} & \nu_{yx} &= 0,148 & G_{xy} &= 1,93 \text{ GPa} \\
 E_y &= 4,93 \text{ GPa} & \nu_{xy} &= 0,351 & &
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

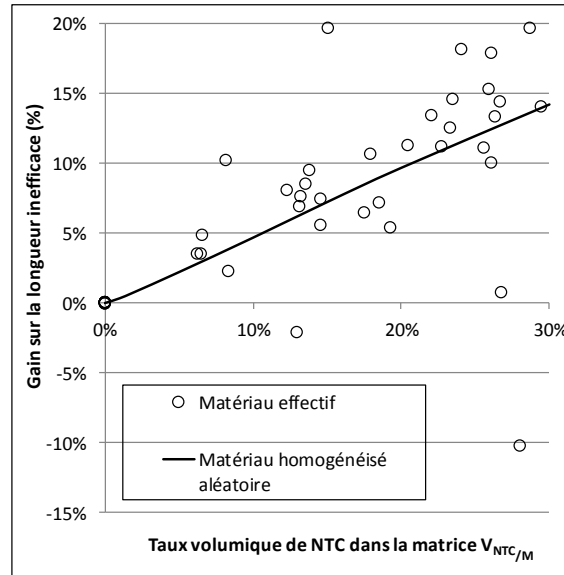


Figure 24 : gain sur la longueur inefficace en fonction du taux volumique de NTC dans la matrice. Comparaison entre la matrice homogénéisée et la matrice avec réseau de NTC.

Comme précédemment, ces coefficients d'élasticité sont introduits dans le modèle de transfert de charge. Pour faire varier l'orientation des NTC par rapport à l'axe radial des fibres $\theta_{\vec{R}}$, il suffit d'opérer une rotation de la matrice de rigidité de la matrice (8) [Ber05].

$$\begin{aligned} \frac{1}{E_R} &= \frac{1}{E_x} \cos^4 \theta + \frac{1}{E_y} \sin^4 \theta + \left(\frac{1}{G_{xy}} - 2 \frac{\nu_{xy}}{E_x} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta \\ \frac{1}{E_L} &= \frac{1}{E_x} \sin^4 \theta + \frac{1}{E_y} \cos^4 \theta + \left(\frac{1}{G_{xy}} - 2 \frac{\nu_{xy}}{E_y} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta \\ \frac{1}{G_{RL}} &= 2 \left(\frac{2}{E_x} + \frac{2}{E_y} + 4 \frac{\nu_{xy}}{E_x} - \frac{1}{G_{xy}} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{1}{G_{xy}} (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) \end{aligned} \quad (8)$$

Le module de cisaillement de la matrice qui est prépondérant dans le transfert de charge varie de manière quasi-sinusoidale (Figure 25). Il est maximal à $\theta_{\vec{R}} = \pm 45^\circ$ et minimal à $\theta_{\vec{R}} = 0^\circ$ et $\theta_{\vec{R}} = 90^\circ$. Logiquement, le gain sur la longueur inefficace suit aussi une loi quasi-sinusoidale avec cependant quelques différences par rapport au module de cisaillement (Figure 25). Ces différences sont expliquées par les conditions aux limites du modèle de transfert de charge qui sont telles que la matrice ne subit pas une sollicitation de cisaillement pur (Figure 14). La matrice est donc aussi sollicitée en tension. Avec le couplage entre déformation de cisaillement γ_{RL} et déformation longitudinale ε_{LL} (9), la rigidité longitudinale intervient de façon cependant mineure par rapport au module de cisaillement.

$$\gamma_{RL} = -\eta_{RL,L} \varepsilon_{LL} = -\eta_{RL,L} \frac{\sigma_{LL}}{E_L} \quad (9)$$

$$\eta_{RL,L} = E_L \left(\left(\frac{1}{G_{xy}} - 2 \frac{\nu_{xy}}{E_x} - 2 \frac{1}{E_x} \right) \sin^3 \theta \cos \theta + \left(2 \frac{1}{E_y} + 2 \frac{\nu_{xy}}{E_x} - \frac{1}{G_{xy}} \right) \cos^3 \theta \sin \theta \right)$$

Ainsi :

- le gain est plus faible pour les NTC orientés radialement ($\theta_{\bar{R}} = 0^\circ$) que pour les NTC orientés longitudinalement ($\theta_{\bar{R}} = 90^\circ$). Le module de cisaillement est identique mais la rigidité longitudinale est supérieure pour $\theta_{\bar{R}} = 90^\circ$;
- les gains maximum sont obtenus pour des NTC orientés à environ $\theta_{\bar{R}} \sim \pm 50^\circ$. L'augmentation de +7% du module d'Young longitudinal entre $\theta_{\bar{R}} = 45^\circ$ et $\theta_{\bar{R}} = 50^\circ$ compense la baisse de 4,5% du module de cisaillement ;
- le gain est supérieur pour $\theta_{\bar{R}} = +50^\circ$ par rapport à $\theta_{\bar{R}} = -50^\circ$.

Pour obtenir un transfert de charge optimum, le réseau de NTC sur les fibres doit former une structure en épi.

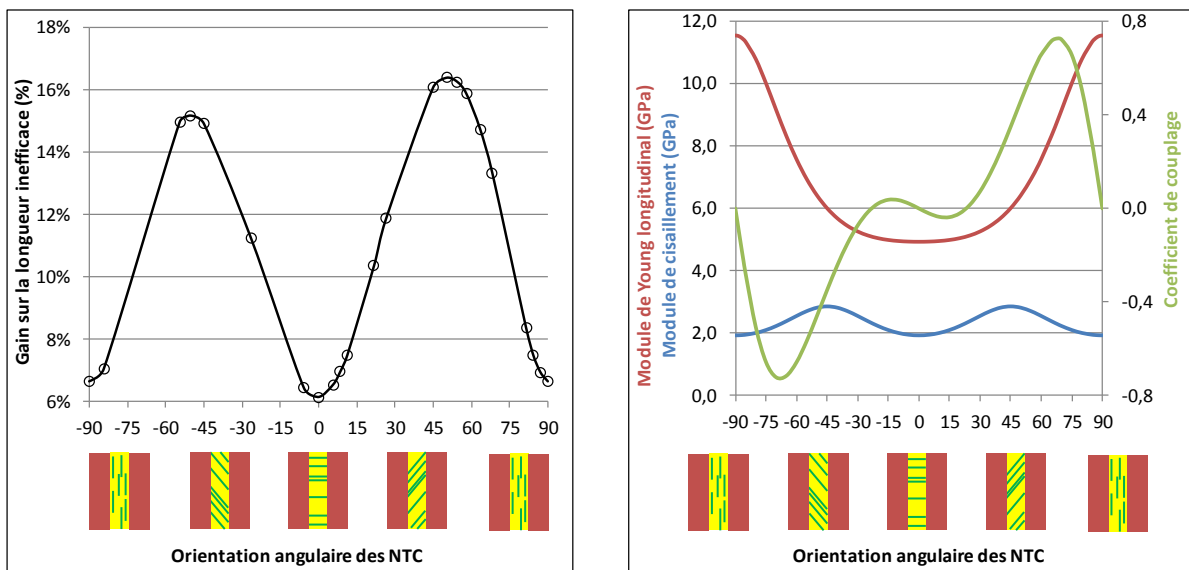


Figure 25 : gain sur la longueur inefficace et comportement mécanique en fonction de l'orientation angulaire des NTC de la matrice homogénéisée.

5 Conclusions

L'objectif de ce projet de recherche était de proposer des solutions alternatives d'utilisation des nanotubes de carbone comme agent de renfort dans des matériaux composites. Bien que leur potentiel soit considéré comme phénoménal il est encore mal exploité. En effet leur dispersion dans une matrice polymère est encore aujourd'hui très délicate et leur coût de production encore très élevé n'autorise pas une utilisation en grande quantité.

Notre idée directrice fut d'introduire les NTC non pas dans la matrice mais de les accrocher sur les fibres constituant le renfort principal du matériau composite. Les NTC sont alors un agent de renfort secondaire dans un matériau composite classique. Comparativement à l'introduction des NTC dans la matrice d'imprégnation du composite, en accrochant les NTC sur les fibres avant la mise en forme finale du composite, on évite de nombreux problèmes de mise en œuvre : dispersion des NTC dans la matrice, imprégnation du tissu de renfort par une matrice rendue plus visqueuse par les NTC, pénétration des NTC au cœur du tissu qui agit comme un filtre.

Pour ce faire, nous avons mis au point un procédé complet de traitement et de greffage par voie chimique des NTC sur des fibres de carbone. Le greffage est basé sur des liaisons chimiques simples de type ester entre les NTC et les fibres. Après le test de plusieurs protocoles expérimentaux, le taux de greffage des NTC atteint 1,4% de la masse des fibres de support. Les NTC forment un réseau tridimensionnel qui entoure les fibres de carbone et les relie entre elles. L'avantage de cette méthode, contrairement aux procédés de croissance par CVD, est qu'elle permet de traiter rapidement et en grande quantité les fibres de carbone.

Par des essais de traction sur des éprouvettes de type mini-composite (constitué d'une mèche de fibre de carbone imprégnée de résine), on montre que la contrainte à rupture augmente fortement avec le taux de greffage de NTC.

Parmi toutes les hypothèses envisagées pour expliquer cette amélioration, l'action des NTC sur le transfert de charge entre fibres me paraît la plus cohérente. Cette hypothèse est explorée à l'aide d'un modèle éléments finis représentant deux fibres de carbone séparées par une couche de matrice renforcée par des NTC. Le modèle éléments finis utilise soit une représentation des NTC dispersés dans la matrice, soit une matrice équivalente dont les propriétés sont obtenues par homogénéisation.

Il ressort clairement que le rôle des NTC est de renforcer la matrice et ainsi d'améliorer le transfert de charge entre les fibres de carbone. Lors de la rupture locale d'une fibre, la concentration de contraintes dans les fibres voisines est donc minimisée. La propagation en

cascade de cette rupture locale est bloquée comme le montre le faciès de rupture (Figure 13). A l'échelle du composite la contrainte à rupture se trouve augmentée. La morphologie du réseau de NTC est primordiale pour optimiser son efficacité. Les NTC orientés à environ 50° par rapport à l'axe des fibres offrent les meilleurs résultats.

6 Perspectives

6.1 Méthode de greffage

Avant d'envisager une industrialisation de ce procédé de traitement un travail de développement est nécessaire. Le traitement de préparation des fibres est pour l'instant à l'échelle du laboratoire. Il est de plus trop endommageant et comporte un nombre important de manipulations, ce qui diminue de façon drastique leur tenue à rupture. Des passages dans des bains successifs permettraient d'augmenter les vitesses et le taux de greffage par un traitement plus homogène. Ces bains pourraient être intégrés directement dans la ligne de fabrication des fibres.

Nous n'avons exploré que la tenue à rupture de matériaux UD dans le sens des fibres. D'autres équipes de recherche ont choisi de s'intéresser aux propriétés hors-axes et hors-plan, telles que la traction transversale aux fibres et le cisaillement interlaminaire. Avec des procédés de dépôt des NTC par CVD, ils obtiennent des résultats intéressants. Il me paraît nécessaire d'étendre nos essais dans ces directions.

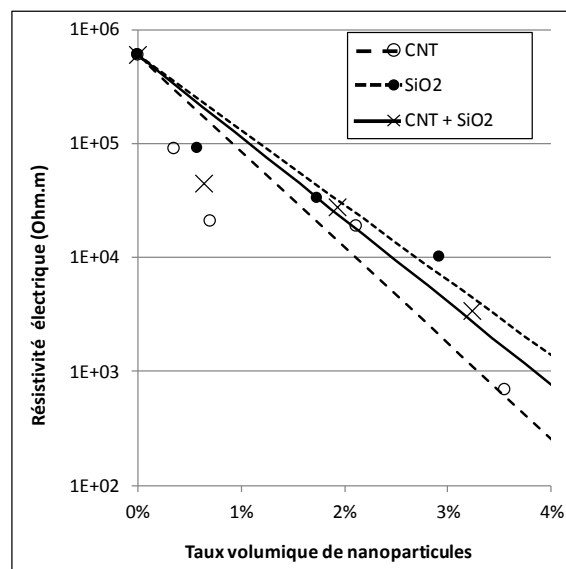


Figure 26 : évolution de la résistivité électrique de films PVA en fonction du taux volumique de particules.

Il peut être tout aussi intéressant de développer la méthode sur d'autres matériaux. Des essais préliminaires ont été tentés sur des composites hydrides carbone/lin, les réseaux de NTC permettant d'améliorer la compatibilité entre ces deux fibres. De même, la méthode a été adaptée avec succès pour greffer des NTC sur des micro-particules de sicile. Le but est de former des réseaux de NTC dans des films polymères, les micro-particules permettent d'optimiser la dispersion des NTC. Les premiers résultats montrent que le réseau de NTC porté par les micro-particules de SiO₂ diminue la résistivité électrique de films de PVA (Figure 25).

6.2 Compréhension des phénomènes

L'étude du transfert de charge entre fibres a clairement mis en évidence le rôle des NTC sur le renforcement de la matrice en cisaillement. Cette étude mérite d'être complétée à plusieurs niveaux.

La méthode de maillage développée pour construire le réseau de NTC, à base de NTC radiaux et longitudinaux, donne des représentations imparfaites. Elle est de plus couteuse en temps de calcul. De même, une matrice renforcée homogénéisée ne donne qu'un comportement moyen et ne permet pas d'analyser les phénomènes liés à la morphologie locale du réseau. Pour améliorer la représentativité, la technique de maillage développée pour l'homogénéisation des matrices renforcées (Chapitre 3) peut être introduite dans le modèle de transfert de charge. Cette méthode est de plus très efficace pour faire varier et maîtriser les paramètres de construction des NTC : diamètre, longueur, dispersion spatiale, etc. On obtiendrait ainsi des modèles plus représentatifs et permettant d'explorer ces différents paramètres. Les outils d'analyse des VER développés ou évoqués comme perspectives dans le Chapitre 3 seront aussi transférables. Les taux de connectivités entre les fibres de carbone et d'intersections entre NTC me semblent à examiner.

L'action des NTC ne doit pas s'arrêter à renforcer le comportement au cisaillement de la matrice. Premièrement, l'augmentation de la surface interfaciale entre la fibre et la matrice et de sa résistance au cisaillement est une hypothèse proposée dans la littérature. Les conditions sont cependant différentes des nôtres : tapis de NTC courts et denses accrochés sur la surface des fibres. Une campagne d'essais de fragmentation d'éprouvettes monofilamentaires a débuté au laboratoire, elle devrait apporter des informations sur la tenue de l'interface.

Deuxièmement, la déviation ou le freinage des fissures se propageant à l'interface fibre/matrice par les NTC sont aussi évoqués. Cela nécessite que la liaison NTC/fibre soit suffisamment forte pour ne pas rompre à l'approche de la tête de la fissure et, ainsi, que la

fissure soit déviée et freinée dans sa progression. La différence entre l'intensité de la liaison NTC/fibre et l'intensité de la liaison NTC/matrice ou fibre/matrice est donc directement au cœur du problème. L'approche que j'ai commencée à développer est un modèle utilisant la méthode des zones cohésives pour représenter les trois interfaces [Nis08]. Cette technique complémentaire à la mécanique de la rupture et de l'endommagement est très efficace pour simuler l'amorçage et la propagation de fissures interfaciales, ceci avec des coûts numériques faibles. L'hypothèse forte est que la fissure reste localisée à l'interface. La rigidité en traction et en cisaillement des éléments joints d'interface est déterminée à partir de potentiels atomiques, l'expression la plus simple est le potentiel de Lennard-Jones [Tan07] (10).

$$E(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

(10)

avec r = distance entre les atomes en interaction
 ϵ = énergie de la liaison
 $\sqrt[6]{2}\sigma$ = distance d'équilibre de la liaison

Les premiers essais sur des VER simples sont concluants. Il reste un travail important de programmation pour obtenir des VER complexes et fiables, introduire pour les éléments d'interface des rigidités variables en fonction de la déformation de la liaison et identifier ces rigidités mécaniques avec les potentiels atomiques des différentes liaisons chimiques présentes à l'interface NTC/matrice.

7 Références

- [Ash05] B. Ashrafi, P. Hubert. Modeling the elastic properties of carbon nanotubes array/polymer composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 387-396, 2006.
- [Bai03] S. Bai, F. Li, Q. H. Yang, H. M. Cheng, J. B. Bai. Influence of ferrocene/benzene mole ratio on the synthesis of carbon nanostructures. *Chemical Physics Letters*, Vol. 376, pp. 83 – 89, 2003.
- [Bal05] K. Balasubramanian, M. Burghard. Chemically Functionalized carbon nanotubes. *Small*, Vol. 1(2), pp.180 – 192, 2005.
- [Ber05] J. M. Berthelot. Matériaux composites - Comportement mécanique et analyse des structures. Editeur : Tec et Doc - Lavoisier , Hermès – Lavoisier, 2005.
- [Bla05] S. Blassiau. Modélisation des phénomènes microstructuraux au sein d'un composite unidirectionnel carbone/époxy et prédiction de durée de vie : contrôle qualification de réservoirs bobinés. Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, 2005.
- [Cas] Cast3M software <http://www-cast3m.cea.fr/>.

- [Cox52] H. L. Cox. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, Vol. 3, pp. 72-79, 1952.
- [DeR06] M. F. De Riccardis, D. Carbone, Th. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, E. Salernitano. Anchorage of carbon nanotubes grown on carbon fibres. *Carbon*, Vol. 44(4), pp. 671 – 674, 2006.
- [Dow96] W. B. Downs, R. T. K. Baker. Modification of the surface properties of carbon fibers via the catalytic growth of carbon nanofibers. *Journal of Materials Research*, Vol. 10(3), pp. 625 – 633, 1996.
- [Eit03] A. Eitan, K. Jiang, D. Dukes, R. Andrews, L. S. Schadler. Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites. *Chemistry of Materials*, Vol. 15, pp. 3198 – 3201, 2003.
- [Fan04] Z. Fan, K. T. Hsiao, S. Advani. Experimental investigation of dispersion during flow of multi-walled carbon nanotube/polymer suspension in fibrous porous media. *Carbon*, Vol. 42(4), pp. 871 – 876, 2004.
- [Fuk00] A. Fukunnaga, S. Ueda. Anodic surface oxidation for pitch-based carbon fibers and the interfacial bond strengths in epoxy matrices. *Composites Science and Technology*, Vol. 60, pp. 249 – 254, 2000.
- [He07] X. He, F. Zhang, R. Wang, R. Liu. Preparation of a carbon nanotube/carbon fiber multi-scale reinforcement by grafting multi-walled carbon nanotubes onto the fibers. *Carbon*, Vol. 45(13), pp. 2559 – 2563, 2007.
- [Hed67] J. M. Hedgepeth, P. Van Dyke. Local stress concentrations in imperfect filamentary composite materials. *Journal of Composite Materials*, Vol. 1, pp. 294-309, 1967.
- [Hun09] K. H. Hung, W. S. Kuo, T. H. Ko, S. S. Tzeng, C. F. Yan. Processing and tensile characterization of composites composed of carbon nanotube-grown carbon fibers. *Composites Part A*, Vol. 40(8), pp. 1299 – 1304, 2009.
- [Jan04] S. R. Jang, R. Vittal, K. J. Kim. Incorporation of functionalized single-wall carbon nanotubes in dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Langmuir*, Vol. 20, pp. 9807 – 9810, 2004.
- [Lag89] D. C. Lagoudas H. Chung-Yuen, S. L. Phoenix. Time evolution of overstress profiles near broken fibers in a composite with a viscoelastic matrix. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 25, pp. 45-66, 1989.
- [Ler96] F. H. Leroy. Rupture des composites unidirectionnels à fibres de carbone et matrice thermodurcissable : approche micro-macro. Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1, 1996.

- [Li03] C. Li, T. Chou. Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of Van der Waals forces. *Composites Science and Technology*, Vol. 63(11), pp. 517 – 1524, 2003.
- [Lu97] J. P. Lu. Elastic properties of single and multilayered nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 58(11), pp. 1649 – 1652, 1997.
- [Mat08] R. B. Mathur, Sourav Chatterjee, B. P. Singh. Growth of carbon nanotubes on carbon fibre substrates to produce hybrid/phenolic composites with improved mechanical properties. *Composites Science and Technology*, Vol. 68(7-8), pp. 1608 – 1615, 2008.
- [Men06] E. Menna, F. D. Negra, M. Prato, N. Tagmatarchis, A. Ciogli, F. Gasparri, D. Misiti, C. Villani. Carbon nanotubes on HPLC silica microspheres. *Carbon*, Vol. 44, pp. 1609 – 1613, 2006.
- [Nas99] R. Naslain, J. Lamon, R. Pailler, X. Bourrat, A. Guette, F. Langlais. Micro/minicomposites: a useful approach to the design and development of non-oxide CMCs. *Composites: Part A*, Vol. 30, pp. 537–547, 1999.
- [Nei90] B. Neises, W. Steglich. Esterification of carboxylic acids with dicyclohexylcarbodiimide/4-dimethylaminopyridine: tert-butyl ethyl fumarate. *Organic Syntheses*, Vol. 7, pp. 93 – 95, 1990.
- [Nis08] M. Nishikawa, T. Okabe, N. Takeda. Determination of interface properties from experiments on the fragmentation process in single-fiber composites. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 480(1-2), pp. 549-557, 2008.
- [Och91] S. Ochiai, K. Schulte, P. W. M. Peters. Strain concentration factors for fibers and matrix in unidirectional composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 41, pp. 237-256, 1991.
- [Ogi07] S. Ogino, Y. Sato, G. Yamamoto, K. Sasamori, H. Kimura, T. Hashida, K. Motomiya, B. Jeyadevan, K. Tohji. Estimation of the number of cross-links of multi-walled carbon nanotube films formed by a dehydration condensation reaction. 4th International Workshop on Water Dynamics. *AIP Conference Proceedings*, Vol. 898, pp. 175 – 178, 2007.
- [Par05] S. J. Park, B. J. Kim. Roles of acidic functional groups of carbon fiber surfaces in enhancing interfacial adhesion behavior. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 408(1-2), pp. 269 – 273, 2005.
- [Ros05] B. I. Rosario-Castro, E. J. Contés, M. E. Pérez-Davis, C. R. Cabrera. Attachment of single-wall carbon nanotubes on platinum surfaces by self-assembling techniques. *Reviews on Advanced Materials Science*, Vol. 10, pp. 381 – 386, 2005.

- [Sag09] R. J. Sager, P. J. Klein, D. C. Lagoudas, Q. Zhang, J. Liu, L. Dai, J. W. Baur. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix. *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 898 – 904, 2009.
- [Sal99] J. P. Salvétat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, Vol. 69, pp. 255 – 260, 1999.
- [Sas93] A. M. Sastry, S. L. Phoenix. Load redistribution near non-aligned fibre breaks in a two-dimensional unidirectional composite using break-influence superposition. *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 12, pp. 1596-1599, 1993.
- [Sei06] G. D. Seidel, D. C. Lagoudas. Micromechanical analysis of the effective elastic properties of carbon nanotube reinforced composites. *Mechanics of Materials*, Vol. 38(8-10), pp. 884 – 907, 2006.
- [Sha08] Y. Shan, L. Gao, X. Li, X. Yu, K. Chen. Preparation and electrical characterization of carbon nanotube/ZrO₂ composite ceramics. *MRS International Material Research Conference*, Chongqing, Chine, 2008
- [Sha09] S. P. Sharma, S. C. Lakkad. Morphology study of carbon nanospecies grown on carbon fibers by thermal CVD technique. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203(10-11), pp. 1329 – 1335, 2009.
- [Tan97] L. G. Tang, J. L. Kardos. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix. *Polymer Composites*, Vol. 18(1), pp. 100 – 113, 1997.
- [Tan07] H. Tan, L.Y. Jiang, Y. Huang, B. Liu, K.C. Hwang. The effect of van der Waals-based interface cohesive law on carbon nanotube-reinforced composite materials. *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 2941 – 2946, 2007.
- [Tas03] D. Tasis, N. Tagmatarchis, V. Georgakilas, M. Prato. Soluble carbon nanotubes. *Chemistry - A European Journal*, Vol. 9(17), pp. 4000 – 4008, 2003.
- [Tho02] E. T. Thostenson, W. Z. Li, D. Z. Wang, Z. F. Ren, T. W. Chou. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites. *Journal of Applied Physics*, Vol. 91(9), pp. 6034 – 6037, 2002.
- [Won97] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber. Nanobeam mechanics : elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, Vol. 277, pp. 1971 – 1975, 1997.

- [Xie05] X. L. Xie, Y. W. Mai, X. P. Zhou. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 49, pp. 89 – 112, 2005.
- [Xu01] Y. Xu, L. Cheng, L. Zhang, H. Yin, X. Yin, C. You. Effects of chemical vapor infiltration atmosphere on the mechanical properties and microstructure of carbon fibers. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp. 809 – 16, 2001.
- [Zho08] Y. Zhou, F. Pervin, L. Lewis L, S. Jeelani. Fabrication and characterization of carbon/epoxy composites mixed with multi-walled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 475, pp. 157 – 165, 2008.
- [Zhu03] J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, E. V. Barrera. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Letters*, Vol. 3, pp. 1107 – 1113, 2003.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Depuis le début de mon travail de chercheur, je me suis intéressé aux interactions entre les propriétés, la microstructure et la mise en forme des matériaux. Parmi les différents projets auxquels j'ai participé, trois sont plus particulièrement détaillés dans ce mémoire. Ils se sont déroulés sur une période allant de début 2006 à aujourd'hui, et portent sur les matrices polymères et les matériaux composites à renfort fibreux renforcés par des nanoparticules. Ils donnent une vision de ma méthode de travail : fonctionnement en projet et approches pluridisciplinaires, et de mes compétences scientifiques : essais mécaniques, étude des microstructures des matériaux et modélisation de ces microstructures par éléments finis.

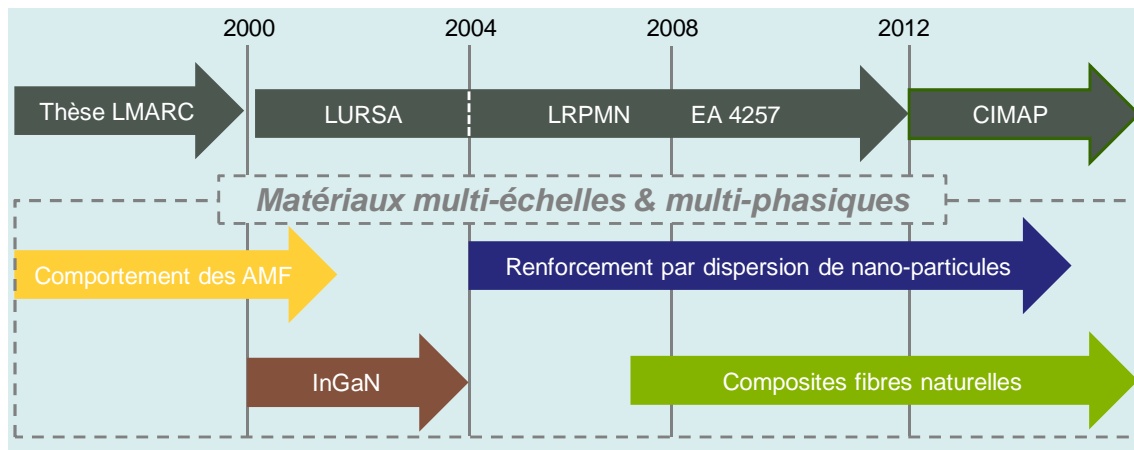
Plusieurs mots-clés reviennent régulièrement tout le long de ce mémoire. Ils sont l'ossature de mon travail :

- *mesure de la morphologie et de la dispersion effectives des nanoparticules.* La morphologie effective des nanoparticules après mélange dans une matrice est rarement prise en compte. En général on se contente de la taille des particules élémentaires sans tenir compte des phénomènes d'agrégation et d'agglomération durant la mise en œuvre. Les techniques d'analyse d'image peuvent apporter des informations micro et nanoscopiques pertinentes et expliquer des comportements macroscopiques jugés au premier abord aberrants ;
- *modélisation des microstructures.* L'augmentation des moyens de calcul permet d'envisager des simulations à grande échelle par dynamique moléculaire mais elles sont encore très coûteuses. L'utilisation de la mécanique des milieux continus, à une échelle bien en-deçà des hypothèses fondatrices, est une solution alternative et pertinente du point de vue du ratio qualité/temps de calcul ;
- *comportement sous sollicitations mécaniques.* Le but final de ces nouveaux matériaux est l'allègement des structures. Il est donc essentiel de connaître et d'être capable de prévoir leurs comportements sous sollicitations afin d'alimenter correctement les concepteurs de systèmes et de produits intégrant ces matériaux. Les essais mécaniques

à l'échelle macroscopique restent aujourd'hui le meilleur moyen de déterminer ces lois de comportement. A ceci s'ajoute le développement d'essais mécaniques originaux nécessaires pour étudier ces matériaux aux structures et propriétés nouvelles.

Des projets sont encore en cours, la thèse de Willy Leclerc sur l'estimation des propriétés d'une matrice renforcée par des NTC et le post-doc de Nabil Ouail sur la mise au point de méthodes robustes d'analyses de microstructure de matrices polymères renforcées ou nanostructurées par traitement d'images. Ils vont me permettre de compléter le travail déjà réalisé : prise en compte du comportement non-linéaire en homogénéisation, modélisation 3D, fiabilisation des méthodes numériques de traitement d'image.

D'un point de vue personnel, l'utilisation des modèles de zone cohésive dans la simulation des microstructures et des interfaces est une voie à explorer. Ceci nécessite un dialogue avec nos collègues physiciens et chimistes pour mettre en place une analogie cohérente entre une liaison atomique et les raideurs de traction et de cisaillement d'un élément joint. La notion de confinement de la matrice est un 2^{ème} axe de travail qu'il me semble nécessaire d'approfondir.



Aujourd'hui le laboratoire que nous avons développé avec mes collègues est intégré dans une plus grande structure, le CIMAP qui est un laboratoire mixte UCBN-ENSICAEN-CNRS-CEA. Un nouvel horizon s'ouvre devant nous. Dans un souci de cohérence thématique, nous avons choisi de recentrer nos activités autour des matériaux pour l'optoélectronique et des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles. Les matériaux bio-sourcés, comme les renforts à base de fibres végétales, sont au cœur des préoccupations scientifiques et sociétales actuelles. En-dehors des aspects environnementaux, ces renforts peuvent amener,

par rapport aux fibres synthétiques, de réelles valeurs ajoutées, notamment dans le domaine de l'amortissement mécanique (vibrations, tenue aux chocs basse énergie).

Les matériaux composites hybrides renforcés fibre de carbone / fibre de lin sont le nouvel axe d'application de mes compétences. Cette nouvelle famille de matériaux composites hybrides se situe dans la continuité de mes précédents travaux sur les matériaux multi-phasiques et multi-échelles. Les interfaces seront au centre du problème. Elles devront accommoder des matériaux au comportement et de nature différents. Les compétences que j'ai développées et l'expérience acquise seront aisément transférables, je pense en particulier à la modélisation des microstructures et des phénomènes de transfert de charge. Le renforcement des matrices par nano-dispersion sera peut-être une solution.

A plus long terme des projets se dessinent avec le CIMAP. Les réacteurs de génération IV des centrales nucléaires demandent des matériaux capables de supporter des flux d'irradiation et des températures de fonctionnement plus élevées par rapport aux réacteurs actuels. Les matériaux multi-échelles sont une des pistes qui doit être explorée pour accroître les résistances au fluage et à l'endommagement.

Pour conclure, je tiens à remercier l'ensemble des étudiants et des collègues avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Chacun a su amener des éléments qui m'ont permis de mener à bien mon travail de chercheur.

ANNEXE

Curriculum Vitae détaillé

Informations personnelles

Nom Prénom : VIVET Alexandre

Nationalité : française

Date et lieu de naissance : 18 novembre 1971 à Reims (51)

Situation familiale : pacsé – 1 enfant

Situation professionnelle : Maître de conférences de l'Université de Caen Basse Normandie
en poste depuis septembre 2000 à l'IUT d'Alençon
département génie mécanique et productique

Adresse personnelle : Le bourg – 61250 Hauterive

Adresse professionnelle : CIMAP Alençon - IUT d'Alençon - Pôle universitaire de Montfoulon - 61250
Damigny

Téléphone professionnel : 02 33 80 85 16

Courriel : alexandre.vivet@unicaen.fr

| |
|------------------------------|
| <i>Titres universitaires</i> |
|------------------------------|

1999 Décembre : **Doctorat en Sciences Pour l'Ingénieur et Microtechniques**

Soutenu le 20 décembre 1999 devant le jury :

| | | |
|---------------------------|--------------------|--|
| Président | M. CLAVEL | Professeur, UTC Compiègne |
| Rapporteurs | F. HILD | Chargé de Recherche CNRS, ENS Cachan |
| | E. PATOOR | Professeur, ENSAM Metz |
| Examineurs | G. CAILLETAUD | Professeur, ENSMP Paris |
| | P. DELOBELLE | Ingénieur de Recherche CNRS, Université de Franche-Comté |
| Directeur de thèse | C. LEXCELLENT | Professeur, ENSMM Besançon |
| Invitée | C. BERRIET-ROGUEDA | Maître de Conférences, Université de Franche-Comté |

Université de Franche-Comté – Mention très honorable avec les félicitations du jury

1995 Juin : **Diplôme d'Etudes Approfondies, Sciences des matériaux - Mécanique - Mécanique du contact**

Université de Franche-Comté – Mention bien

1994 Juin : **Maîtrise de Sciences et Techniques, Génie des matériaux et productique**

Institut de Formation Technique Supérieure, Université de Champagne-Ardenne – Mention bien

1992 Juin : **Diplôme d'Etudes Universitaires Générales A**

Université de Champagne-Ardenne

Enseignements

Je suis, depuis septembre 2000, Maître de Conférences de l'Université de Caen Basse Normandie, 60ème section, et affecté à l'IUT d'Alençon. Depuis mon arrivée je fais partie de l'équipe pédagogique du Département Génie Mécanique et Productique. Mes activités d'enseignement sont centrées autour du génie mécanique, sous forme de Cours, TD et TP :

- ▲ mécanique du solide : statique, cinématique, dynamique, énergétique, vibrations ;
- ▲ dimensionnement des structures : méthodes énergétiques ;
- ▲ calcul de structure par la méthode des éléments finis : RDM Le Mans, CATIA V5, CAST3M ;
- ▲ CAO : CATIA V5 ;
- ▲ sciences pour l'ingénieur : qualité, outils mathématiques ;
- ▲ sciences des matériaux.

La plus grande partie de mes interventions d'enseignement se fait dans des filières à vocation professionnalisante :

- ▲ DUT génie mécanique et productique ;
- ▲ Licence Pro mécanique et plasturgie ;
- ▲ Licence Pro surveillance et pilotage des processus ;
- ▲ Master Métiers de l'Enseignement, de l'Éducation et de la Formation, spécialité génie mécanique ;
- ▲ 2^{ème} et 3^{ème} année Ecole d'ingénieur en plasturgie.

Mes activités d'enseignement couvrent les différentes facettes de la mécanique du solide. Plus particulièrement, lors de mon arrivée à l'IUT d'Alençon, en 2000, nous avons, avec mon collègue Christophe Poilâne, mis en place un cours complet de dimensionnement des structures par la méthode des éléments finis, en utilisant le logiciel CATIA V5. Ce cours est à destination des étudiants de LP mécanique et plasturgie, formation qui venait juste d'ouvrir. L'objectif de cette formation étant de former des techniciens de bureau d'étude, ce cours est non seulement une initiation aux méthodes numériques mais aussi, et surtout, un apprentissage de l'intégration des concepts du dimensionnement dans la conception de pièces mécaniques. Le tissu industriel alençonnais étant orienté vers la sous-traitance automobile, nous nous sommes appuyés sur des pièces industrielles que nous avons et continuons à collecter durant les visites de stage de nos étudiants ou lors de prestations et conseils que nous effectuons auprès des entreprises.

J'ai ensuite étendu ce cours et cette démarche d'enseignement à d'autres formations.

En DUT génie mécanique et productique, j'insiste plus sur l'étude des déformations des pièces sous les efforts de serrage des montages d'usinage ou la déformation des outils de coupe, ceci en relation avec le tolérancement et la métrologie.

Suivant l'évolution des besoins et des demandes, en 2009, le DUT GMP d'Alençon est le premier département GMP à se spécialiser dans le domaine de l'éco-conception et du développement durable. J'intègre maintenant ces concepts dans mes enseignements aussi bien de mécanique du solide en développant la partie énergétique que dans la partie dimensionnement.

Responsabilités administratives et collectives

- 2001-2006 Responsable des projets tuteurés du Département génie mécanique et productique de l'IUT d'Alençon (DUT et LP)
suivi des projets, relation avec les entreprises partenaires, organisation des soutenances
- 2004-2010 Membre élu, collègue des Mef, du conseil d'administration, devenu conseil d'institut, de l'IUT d'Alençon
- Depuis 2005 Membre de la commission de spécialistes, puis du comité de sélection, 60^{ème} section de l'Université de Caen-Basse Normandie
- 2006-2008 Responsable pédagogique de la Licence Professionnelle Surveillance et Pilotage des Processus de l'IUT d'Alençon
gestion administrative, recherche d'intervenants professionnels, organisation des emplois du temps
- 2009-2012 Porteur du projet de création d'une LP éco-innovation à l'IUT d'Alençon
rédaction des objectifs pédagogiques et du programme, recherche d'intervenants universitaires et professionnels
- 2010-2011 Installation d'un hall technique dédié à la mise en forme des composites dans l'IUT d'Alençon
définition technique des besoins, rédaction de cahier des charges et d'appels d'offre, gestion des fournisseurs, choix de matériel
- Depuis 2011 Responsable des halls de technologie de l'IUT d'Alençon
gestion du personnel, organisation des halls, gestion des fournisseurs, choix de matériel

Activités de recherche

Lors de mon arrivée à Alençon en septembre 2000, en tant que Maître de Conférences, l'activité de recherche propre au site était inexistante. Mes collègues étaient obligés de se rendre à Caen. Avec mes collègues ayant des compétences autour de la science des matériaux et de la mécanique, nous avons décidé de monter une équipe de recherche basée à Alençon. Après une phase de mise en route sous le statut d'Equipe d'Université, notre équipe a été reconnue comme Equipe d'Accueil par le ministère en 2008, sous l'intitulé LRPMN EA 4257.

Aujourd'hui, bien qu'encore très modeste de par sa taille (5 MCF dont 2 HDR), le laboratoire fonctionne. Des thèses ont été soutenues, d'autres sont lancées. L'investissement en matériel a été conséquent : machines d'essais, microscope électronique à balayage, atelier de mise en forme des composites, développement de banc d'essais pour matériaux en faibles dimensions ... Ceci a été possible par l'implication de tous les membres du laboratoire.

Depuis 2000, j'ai participé à plusieurs projets de recherche. Le point commun à tous ces projets est l'utilisation couplée de méthodes expérimentales, de simulations élément fini et de modèles thermodynamiques pour essayer de comprendre et décrire le comportement des matériaux en relation avec leur microstructure.

J'ai participé, durant ces projets de recherche, à l'encadrement de la thèse de doctorat de 2 étudiants, sous la direction de thèse de chercheurs HDR, ainsi qu'un post-doctorant et plusieurs stages d'étudiant en master recherche.

A ceci s'ajoute le suivi de plus de 20 étudiants de DUT Chimie, Mesures Physiques, LP mécanique et plasturgie, L3 matériaux et Ecole d'Ingénieurs qui ont effectué leur stage de fin d'étude ou leur projet industriel dans mon équipe de recherche.

2004 à aujourd'hui : renforts multi-échelles (fibres de carbone/nanotubes de carbone) pour matériaux composites

| | |
|----------------------|--|
| nov 2005 – août 2006 | Post-doc d'A. Laachachi - financement 100% CRBN - co-direction avec J. Chen <i>Greffage de nanotubes de carbone par voie chimique</i> |
| 2005 – 2008 | Collaboration scientifique avec J.-B. Bai du LMSSMat de Paris <i>Production de nanotubes multi-parois par CVD</i> |
| mai – juin 2007 | Stage master 1 d'A. Ezekari <i>Modélisation EF du transfert de charge entre 2 fibres de carbone reliées par un réseau de nanotubes</i> |
| janv – août 2009 | Congé pour Recherche et Conversion Thématique d'A. Vivet <i>Modification du protocole de greffage par voie chimique par estérification Steeglich</i> |
| 2009 | Collaboration scientifique avec E. Flahault du CIRIMAT de Toulouse <i>Production de nanotubes double-parois par CVD</i> |
| janv – mars 2010 | Projet de recherche master 2 de W. Leclerc – co-direction avec P. Karamian (LMNO) <i>Une première approche de l'estimation par homogénéisation des coefficients</i> |

élastiques d'un composite multi-échelle

- mai – juillet 2010 Projet de recherche master 1 de W. Mescheba – co-direction avec P. Karamian (LMNO)
Recherche par analyse statistique des relations microstructure-propriétés élastiques de VER représentatifs de composite multi-échelle
- oct 2010 - ... Thèse de W. Leclerc - financement 100% CRBN - co-encadrement avec P. Karamian sous la direction de thèse d'A. Campbell (LMNO)
Estimation par homogénéisation des coefficients élastiques d'un composite multi-échelles

La densité de défaut élevée des fibres de carbone donne au composite fibre/matrice un comportement de type fragile avec propagation instable de fissure. La matrice, et plus particulièrement l'interface matrice/fibre, joue un rôle clé dans le transfert de chargement mécanique entre 2 fibres. Nous avons développé une méthode basée sur la création, par voie chimique, d'un réseau 3D de nanotubes au sein des mèches de fibres de carbone. Des essais expérimentaux sur mèches imprégnées, dit micro-composite, ont montré une influence du greffage de nanotubes sur la tenue à rupture des éprouvettes.

Parallèlement, pour apporter des éléments de réponse au rôle exact des nanotubes dans le renforcement des propriétés mécaniques, nous avons développé des simulations par élément fini de la microstructure fibre/réseau de nanotubes/résine. Le transfert de charge entre une fibre rompue et les fibres voisines, quantifié par la longueur inefficace de la fibre rompue, est nettement amélioré par le réseau de nanotube. Le gain est fonction de la morphologie du réseau de nanotubes.

Ceci nous a amené avec P. Karamian et A. Campbell à nous intéresser aux relations entre la morphologie d'un réseau de nanotubes dispersés dans une matrice polymère et les propriétés élastiques de ce matériau. Les propriétés élastiques sont estimées par une technique d'homogénéisation développée au LMNO. Le traitement statistique d'un très grand nombre de VER générés de façon aléatoire ou orientée nous permet de mieux cerner le rôle de facteurs morphologiques tels que le taux d'agglomération ou l'orientation spatiale des nanotubes.

En parallèle avec J. Chen et B. Ben Doudou du LRPMN, nous étudions par simulation à l'échelle atomique la fonctionnalisation des nanotubes par des groupes chimiques. L'objectif, pour ma part, est d'optimiser le greffage des nanotubes sur les fibres en étudiant de façon numérique les différentes liaisons possibles, ce qui permettra à terme de sélectionner les meilleurs groupes de liaison. Ces simulations ont de plus montré que la présence d'un groupe fonctionnel peut modifier de façon drastique la conductivité électrique du NTC.

2007 à aujourd'hui : développement de matériaux composites issus de ressources renouvelables - fibre de lin

- 2007 - 2010 Collaboration industrielle avec LINEO NV
Développement de matériaux composites fibres de lin
- 2008 Projet d'études d'étudiants DUT GMP et LP Mécanique
Conception d'un pistolet coupeur adapté aux fibres de lin pour la fabrication de pièces composites par projection simultanée fibre/résine
- juin 2009 Stage d'initiation à la recherche des ingénieurs CESI T. Berel, D. Chrétien et J. Coupit - co-encadrement avec C. Poilâne du LRPMN

Optimisation des plans de drapage des raquettes de tennis ARTENGO

- juin 2009 Stage d'initiation à la recherche des ingénieurs CESI M. Escalard et J. Lacroix - co-encadrement avec C. Poilâne du LRPMN
Mesure des propriétés mécaniques de pré-imprégnés à base de lin de la société LINEO
- avril 2010 Collaboration LINEO-ARTENGO-LRPMN
1^{er} prix d'innovation du salon JEC Paris 2010, catégorie matériaux bio-sourcés
- nov 2010 – avr 2011 Installation d'un hall technique dédié à la mise en forme des composites dans l'IUT d'Alençon

Historiquement, la région normande est productrice de fibre de lin. Le LRPMN travaille depuis 2007 avec la société LINEO NV qui produit des pré-imprégnés de lin.

Notre action porte d'une part sur l'ingénierie, avec un travail conséquent sur l'incorporation de pré-imprégnés lin dans les séquences de drapage de la raquette 820 d'Artengo. Cette collaboration Linéo-Artengo-Lrpmn a reçu le 1^{er} prix d'innovation, catégorie matériaux bio-sourcés, au salon international des composites JEC d'avril 2010 à Paris.

D'autre part, nous avons engagé des travaux sur le comportement thermo-mécanique de ces pré-imprégnés. Contrairement aux fibres synthétiques de verre et de carbone, la fibre de lin est fortement ductile. De plus, le filage des fibres élémentaires de lin donne une structure complexe au tissu final. Une thèse CIFRE, sous la direction de Jun Chen et de Christophe Poilâne, vient d'être lancée sur cette thématique. Une seconde thèse, financée par l'ADEME et région Basse-Normandie, porte sur la mesure des propriétés des fibres élémentaires, notamment le coefficient de dilatation. J'interviens désormais dans ce projet sur la partie essais mécaniques, caractérisation structurale et ingénierie des matériaux composites.

2006 à aujourd'hui : dispersion de nanocharges dans une matrice polymère

- janv 2006 – mai 2010 Thèse de J. Descarpentries - financement CG61 et SOLVAY Spécialités France - Co-encadrement avec L. Cauret (ISPA), sous la direction de thèse de J. Chen (LRPMN) et C. Gondard (ISPA)
Compréhension et rôle de la dispersion de particules de CaCO₃ dans une matrice polymère
- mai 2012 – mai 2013 Contrat de recherche de N. Ouail - financement CG61 et SOLVAY Spécialités France - Co-encadrement avec L. Cauret (ISPA)
Développement de procédures complètes de prise, de traitement et d'analyse d'images par microscopie pour mesure de la dispersion de nanoparticules
- depuis janv 2006 Collaboration industrielle avec SOLVAY Spécialités France

Durant la thèse de J. Descarpentries, nous nous sommes intéressés à la quantification par analyse d'image de la dispersion de particules élémentaires de CaCO₃, variant de 20 nm à 1 µm, durant la mise en forme de polymères chargés par extrusion. A partir de micrographies MEB prises à différents niveaux de grossissements, nous avons pu identifier une loi log-normal décrivant la répartition des agglomérats de particules élémentaires. De cette loi, différents paramètres statistiques sont tirés tels que le diamètre médian, l'asymétrie et la distance interparticulaire. Ils permettent d'analyser finement la dispersion des particules et les phénomènes de ré-agglomération durant le procédé de mise en œuvre.

Le comportement thermomécanique (rigidité, contrainte d'écoulement plastique, température de recristallisation) a été ensuite observé sous l'angle de ces paramètres. Il ressort que la cohésion interfaciale matrice/particule, directrice du comportement, dépend en grande partie du diamètre effectif des agglomérats, mais que la notion de confinement de la matrice doit être prise en compte pour expliquer certaines particularités.

Cette thèse a révélé le besoin de méthodes de mesure précise et fiable de la dispersion effective des nanoparticules. C'est l'objectif proposé pour le contrat de recherche post-doctoral de Nabil Ouail qui devrait commencer en septembre 2012.

2002 - 2003 : étude couplée par modélisation éléments finis et microscopie électronique HRTEM des phénomènes de formation de clusters riches en Indium dans des couches minces InGaN pour l'opto-électronique

2002 - 2003 Collaboration scientifique avec P. Rutérana et G. Nouet du SIFCOM UMR CNRS 6176 de l'Ensicaen
 Contrat Européen IPAM (Interface analysis at atomic level and Properties of Advanced Materials) - N° HPRN-CT-2000-00040 – Coordinateur P. Rutérana

L'influence de la microstructure sur les propriétés d'émission des matériaux pour l'opto-électronique est une des thématiques du laboratoire SIFCOM de Caen, aujourd'hui CIMAP. L'objectif de cette collaboration était d'estimer la concentration des clusters en Indium observés par microscopie à transmission haute résolution. L'analyse des clichés HRTEM permet de remonter à des pseudo-champs de déformation dans une structure cristalline multi-phasique. Ces déformations sont créées par les différences de taille de maille cristalline. Par simulation EF, nous avons pu obtenir les champs de déformation générés par l'introduction d'un cluster dans une couche homogène. La comparaison des champs de déformation a permis de caractériser les clusters (taille, concentration d'indium) observés en microscopie.

1996 - 2001 : lois de comportement des alliages à mémoire de forme

nov 1996 – déc 1999 Thèse de doctorat sous la direction de C. L'excellent
 Approche expérimentale du comportement pseudoélastique des alliages à mémoire de forme - Modélisation isotherme et anisotherme

janv – mai 1997 Stage d'échange TEMPUS de P. Rohan – co-encadrement avec C. L'excellent
 Préparation d'éprouvettes monocristallines CuZnAl de traction biaxiale

mai – juin 1999 Stage UER de maîtrise de mécanique de J. Dos Santos – co-encadrement avec C. L'excellent
 Etude par éléments finis de l'état de contraintes d'une éprouvette de traction biaxiale

janv – juin 1999 Projet de fin d'études des élève-ingénieurs ENSMM F. Bohin et C. Le Maistre – co-encadrement avec J. Rejzner et C. L'excellent
 Réalisation d'une prothèse de type articulation de coude avec des actionneurs en alliage à mémoire de forme

déc 1999 – juin 2000 Stage de DEA Sciences des matériaux de Pascal Blanc – co-encadrement avec C. L'excellent

Automatisation d'une machine de traction biaxiale

Durant la préparation de mon doctorat, mes travaux ont porté sur le comportement thermomécanique des alliages à mémoire de forme. Une étude expérimentale a permis de décrire les mécanismes de sélection des variantes de martensite activées en fonction de la sollicitation thermomécanique et de définir une série de surface critère caractérisant les seuils de débuts et de fins de transitions de phase directe et inverse. Cette étude était basée sur des essais originaux de traction biaxiale sur des monocristaux de CuZnAl et complétés par des essais conventionnels de cisaillement, de traction uniaxiale et de cyclage thermique sous contrainte sur des monocristaux CuZnAl et CuAlBe. La deuxième partie de mon travail a consisté en l'intégration des données expérimentales au sein d'un modèle micromécanique de prévision du comportement thermomécanique. Plusieurs solutions ont été retenues. Par exemple, l'énergie d'interaction entre les différentes plaquettes de martensite créées par le chargement thermomécanique est identifiée par une matrice (24,24), tandis qu'un modèle cristallographique phénoménologique décrit la surface de début de transition martensitique directe. Ce formalisme a été validé par la simulation d'essais expérimentaux.

Expertise scientifique

Depuis 2008 : expert auprès de l'ANRT pour l'examen et l'attribution de subventions de thèse CIFRE

Reviewer pour les journaux scientifiques :

Carbon,

Journal of Materials Science,

Chemistry of Materials.

Collaborations industrielles

janv 2006 – fév 2012 SOLVAY Spécialités France – filiale française du groupe chimique SOLVAY
 Thèse de J. Descarpentries - financement CG61 et SOLVAY Spécialités France -
 Co-encadrement avec L. Cauret (ISPA), sous la direction de thèse de J. Chen
 (LRPMN) et C. Gondard (ISPA)
 Post-doc de N. Ouail - financement CG61 et SOLVAY Spécialités France - Co-
 encadrement avec L. Cauret (ISPA)
Dispersion de nanoparticules dans une matrice polymère

En tant qu'enseignant-chercheur en poste dans un IUT, je suis en contact direct avec le tissu industriel normand. Nos étudiants effectuant tous un stage de plusieurs semaines et étant souvent embauchés dans les entreprises de la région, j'ai pu tisser un réseau assez important. Ces contacts et échanges sont un moyen pour amener les industriels avec le CIMAP Alençon. Je réalise régulièrement, en collaboration avec mes collègues, des prestations et du conseil technique auprès de ces PME. Les activités les plus marquantes sont :

avril – oct 2007 CARL – PME alençonnaise spécialisée dans la conception et la fabrication d'outillages et de pièces en composite
Développement d'un composite souple pour réservoir à carburant de véhicules de compétition

déc 2007 RENAULT-Truck Blainville
Tenue à rupture de sangle PET

avril – oct 2008 TERTU – PME ornaise spécialisée dans la conception et la fabrication d'équipements de sécurité routiers
Re-conception d'une glissière de sécurité mixte bois-métal
 Stage d'initiation à la recherche des élève-ingénieurs CESI K. Jamault, B. Marie, N. Flahaut et L. Pamiseux – co-encadrement avec C. Poilâne

oct – nov 2008 MANUPLAST – PME ornaise spécialisée dans la fabrication de pièces plastiques par extrusion-soufflage et injection
Conception et dimensionnement d'un réservoir d'huile sous pression

avril – oct 2009 LINEO NV & ARTENGO – PME normande spécialisée développant des tissus pré-imprégnés à base de lin & Filiale du groupe Décathlon spécialisée dans les sports de raquette
Optimisation des plans de drapage des raquettes de tennis ARTENGO et intégration de pré-imprégnés à base de fibre de lin
 Stage d'initiation à la recherche des ingénieurs CESI T. Berel, D. Chrétien et J. Couprit - co-encadrement avec C. Poilâne
 1^{er} prix d'innovation du salon JEC Paris 2010 – catégorie bio-matériaux

avril – juil 2011 ARTENGO – Filiale du groupe Décathlon spécialisée dans les sports de raquette
Mesure des coefficients d'élasticité des pré-imprégnés Verre et Carbone entrant

dans la séquence de drapage d'une raquette de tennis

Co-réalisation avec C. Poilâne

nov – déc 2011

ICARAI – Chantier naval normand spécialisé dans la conception et la fabrication de petits voiliers de plaisance en bois

Durabilité de différentes nuances de contre-plaqué immergées dans de l'eau de mer

Productions scientifiques

Articles

- [1] A. Vivet, C. LExcellent. *Micromechanical modelling for tension-compression pseudoelastic behavior of AuCd single crystals*, **Eur. Phys. J. AP**, Vol. 4, N°2, pp. 125-132 (1998)
- [2] A. Vivet, L. Orgéas, C. LExcellent, D. Favier, J. Bernardini. *Shear and tensile pseudoelastic behaviours of CuZnAl single crystals*, **Scripta Mater.**, Vol. 45, N°1, pp. 33-40 (2001).
- [3] P. Ruterana, S. Kret, A. Vivet, G. Maciejewski, P. Dluzewski. *Composition fluctuation in InGaN quantum wells made from molecular beam or metalorganic vapor phase epi-taxial layers*, **J. Appl. Phys.**, Vol. 91, N°11, pp. 8979-8985 (2002)
- [4] C. LExcellent, A. Vivet, C. Bouvet, S. Calloch. *Experimental and numerical determinations of the initial surface of phase transformation under biaxial loading in some polycrystalline shape memory alloys*, **J. Mech. Phys. Solids**, Vol. 50, N°12, pp. 2717-2735 (2002)
- [5] L. Orgéas, A. Vivet, D. Favier, C. LExcellent, Y. Liu. *Hysteretic behaviour of a Cu-Zn-Al single crystal during superelastic shear deformation*, **Scripta Mater.**, Vol. 51, N°4, pp. 297-302 (2004)
- [6] A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, J. B. Bai, M. Ayachi. *A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber*, **Materials Letters**, Vol. 62, pp. 394-397 (2008)
- [7] A. Vivet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, M. Ayachi. *A method for the chemical anchoring of carbon nanotubes onto carbon fibre and its impact on the strength of carbon fibre composites*, **Journal of Materials Science**, Vol. 46, N°5, pp. 1322-1327 (2011)
- [8] B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilâne, M. Ayachi. *Size-dependent properties of amino-functionalized single walled carbon nanotubes*, **Computational and Theoretical Chemistry**, Vol. 967, N° 2-3, pp. 231-234 (2011)
- [9] B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilâne, M. Ayachi. *Role of the Stone-Wales defects on the functionalization of (8,0) Single Wall Carbon Nanotubes by amine group: Ab initio study*, **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Vol. 44, N°1, pp. 120-123 (2011)
- [10] B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilâne. *Ab initio study of the size-dependent effect on the covalent functionalization of single walled carbon nanotubes with hydroxyl, amine and carboxyl groups*, **acceptée dans Journal of Nanoscience and Nanotechnology**
- [11] W. Leclerc, P. Karamian, A. Vivet, A. Campbell *A relevant stochastic and multi-scale model to estimate the impact of CNT morphology on the elastic properties of CNT-based composites*, **soumise dans Computational Materials Science**
- [12] A. Vivet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, M. Ayachi. *Improvement by carbon nanotubes of load transfer in carbon fiber reinforced composites*, **soumise dans Composites Structures**
- [13] C. Poilâne, Z. E. Cherif, F. Richard, A. Vivet, B. Ben Doudou, J. Chen. *Polymer reinforced as a (viscoelasto)plastic material*, **soumise dans Composites Part A**
- [14] Z. E. Cherif, C. Poilâne, A. Vivet, B. Ben Doudou, J. Chen. *Influence of textile treatment on mechanical sorption of flax/epoxy composites*, **soumise dans Composites Structures**
- [15] L. Cauret, J. Chen, J. Descarpentries, C. Gondard, E. Guilmeau, M. Lacroix, A. Vivet. *Evaluation of CaCO₃ filler dispersion in a polypropylene matrix by image analysis*, **en cours de soumission**

Articles-Articles de conférence

- [1] A. Vivet, C. Lexcellent. Observations and analysis of martensitic phase transformation on CuZnAl single crystals, **J. Phys. IV**, Vol. 9, pp. 411-418 (1999). 3rd European Mechanics of Materials Conference, Oxford, Grande-Bretagne (novembre 1998)
- [2] A. Vivet, C. Lexcellent. *CuZnAl single crystals pseudoelastic behaviour under biaxial tensile loading: Observations and analysis*, **J. phys. IV**, Vol. 84 (2001). 4th European Mechanics of Materials Conference, Metz (juin 2000)
- [3] C. Lexcellent, A. Vivet, C. Bouvet, P. Blanc, C. Satto, D. Schyvers. *From the lattice measurements of the austenite and the martensite cells to the macroscopic mechanical behavior of shape memory alloys*, **J. Phys. IV**, Vol. 85 (2001). 5th European Mechanics of Materials Conference, Delft, Hollande (mars 2001)
- [4] A. Vivet, S. Kret, P. Ruterana. *Investigation of the InGaN quantum wells compositional inhomogeneity*, **Phys. Stat. Sol. (c)**, Vol. 0, N°1, pp. 307-310 (2002). International Workshop on Nitride Semiconductors IWN 2002, Aachen, Allemagne, (juillet 2002)
- [5] B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilâne, G. Nouet, M. Ayachi. *Ab initio study of interactions between covalently functionalized carbon nanotubes*, **World Journal of Engineering**, Vol. 5, N°4, pp. 581 (2008). 16th International Conference on Composites or Nano Engineering, Kunmin, Chine (juillet 2008)
- [6] W. Leclerc, P. Karamian, A. Vivet, A. Campbell. *Numerical evaluation of the effective elastic properties of 2D overlapping random fibre composites*, **Technische Mechanik**, Vol. 32, pp. 358-368 (2012). 2nd International Conference on Material Modelling, Paris (août 2011)

Articles de conférence (anglophone)

- [1] A. Vivet, C. Berriet-Rogueda, C. Lexcellent. *Analysis of the martensitic phase transformation by uniaxial and biaxial mechanical tests and in-situ observations on CuZnAl single crystals*, **Plasticity'99**, Cancun, Mexique (1999)
- [2] C. Bouvet, S. Calloch, C. Lexcellent, A. Vivet. *Testing and Modeling a Cu-Al-Be Shape memory alloy behavior under complex stress loading*, **IUTAM SYMPOSIUM**, Hong-Kong (juin 2001)
- [3] C. Lexcellent, C. Bouvet, S. Calloch, A. Vivet. *A few experimental and theoretical tools for modelling shape memory alloys thermomechanical behaviour*, **Workshop on shape memory materials**, Warsaw, Pologne (septembre 2001)
- [4] B. Ben Doudou, J. Chen, A. Vivet, C. Poilane, M. Ayachi, G. Nouet. *Structural properties of covalently functionalized carbon nanotubes : Density functional-based tight binding calculation*, **E-MRS**, Strasbourg (mai 2007)
- [5] A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, J.-B. Bai, M. Ayachi. *Carbon fibers chemically grafted by carbon nanotubes*, **MRS International Materials Research Conference**, Chongqing, Chine (juin 2008)
- [6] C. Poilâne, J. Chen, A. Vivet, B. Ben Doudou, M. Ayachi. *Propriétés des pré-preg lin LINEO*, **MRS International Materials Research Conference**, Chongqing, Chine (juin 2008)
- [7] C. Poilâne, A. Vivet, B. Ben Doudou, M. Ayachi, J. Chen. *Strain measurement of flax fibre during tensile test by regressive spectral phase algorithm*, **Photomechanics 2008**, Loughborough, England (juillet 2008)
- [8] A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, J.-B. Bai, M. Ayachi. *Mechanical properties of carbon fibers chemically grafted by carbon nanotubes*, **Ninth International Conference on the Science and Application of Nanotubes**, Montpellier (juillet 2008)

- [9] A. Vivet, B. Ben Doudou, C. Poilâne, J. Chen, M. Ayachi. CNT network as reinforcements of carbon fiber composite – Finite element simulations, **Tenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes**, Pékin, Chine (juin 2009)
- [10] B. Ben Doudou, A. Vivet, C. Poilane, M. Ayachi, J. Chen. *Etude ab-initio de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone*, **Télécom'2009 & 6èmes JFMMA**, Agadir, Maroc (mars 2009)
- [11] B. Ben Doudou, A. Vivet, C. Poilâne, M. Ayachi, J. Chen. *Organic functionalization of carbon nanotubes: experiments and simulations*, **Taibah International Chemicals Conference**, Al Madinah Al-Munawarah, Saudi Arabia, (mai 2009)

Articles de conférence (francophone)

- [1] C. Poilâne, A. Vivet, J. Chen, J. Bayard. *Banc d'essais de traction pour films minces de tous types*, **CNRIUT 2003**, Tarbes, France (mai 2003)
- [2] A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, J. Descarpentries, C. Poilâne, J. Chen, J. B. Bai, M. Ayachi. *Amélioration des propriétés interfaciales de composite époxyde/fibre de carbone. Greffage de nanotubes de carbone sur la surface des fibres*, **Matériaux 2006**, Dijon (novembre 2006)
- [3] A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, C. Poilâne, B. Ben Doudou, J. Descarpentries, M. Ayachi, J. Chen. *Amélioration des propriétés interfaciales de composite époxyde/fibre de carbone. Greffage de nanotubes de carbone sur la surface des fibres*, **CNRIUT 2006**, Brest (juin 2006)
- [4] A. Laachachi, A. Vivet, G. Nouet, B. Ben Doudou, J. Descarpentries, C. Poilâne, J. Chen, J. B. Bai, M. Ayachi. *Greffage de nanotubes de carbone sur la surface des fibres*, **14^{èmes} Journées d'Etude sur l'Adhésion JADH 2007**, Biarritz (septembre 2007)
- [5] J. Descarpentries, J. Chen, C. Gondard, A. Vivet, L. Cauret, E. Guilmeau. *Mesure par analyse d'image de la dispersion de particules de CaCO₃ dans une matrice polymère*, **39^{ème} Colloque National du Groupe français des Polymères**, Le Mans (novembre 2009)
- [6] A. Vivet, C. Poilâne, B. Ben Doudou, J. Chen, J.-B. Bai. *Amélioration de la tenue à rupture de fibre de carbone par création d'un réseau 3D de nanotubes*, **16^{èmes} Journées Nationales sur les Composites**, Toulouse, France (juin 2009)
- [7] C. Poilâne, A. Vivet, L. Momayez, B. Ben Doudou, M; Ayachi, J. Chen. *Propriétés mécaniques de préimprégnés lin/époxyde*, **16^{èmes} Journées Nationales sur les Composites**, Toulouse, France (juin 2009)
- [8] C. Poilâne, A. Vivet, L. Momayez, B. Ben Doudou, M; Ayachi, J. Chen. *Traction de fibre unitaire et mesure des déformations en champ complet*, **16^{èmes} Journées Nationales sur les Composites**, Toulouse, France (juin 2009)
- [9] W. Leclerc, A. Vivet, P. Karamian. *Estimation des coefficients d'élasticité d'un matériau composite renforcé par des nanotubes de carbones*, **10^{ème} Colloque National en Calcul des Structures**, Presqu'île de Giens (avril 2011)
- [10] W. Leclerc, P. Karamian, A. Vivet. *Estimation par homogénéisation périodique des coefficients d'élasticité d'un matériau composite multi-échelle fibres de carbone-nanotubes de carbone*, **17^{èmes} Journées Nationales sur les Composites**, Poitiers (juin 2011)
- [11] W. Leclerc, A. Campbell, A. Vivet, P. Karamian. *Estimation des coefficients d'élasticité de matériaux composites renforcés par des nanotubes de carbone multiparois*, **20^{ème} Congrès Français de Mécanique**, Besançon (août 2011)

Résumé

Renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules

Le fil conducteur de mon activité de recherche est l'étude des interactions entre le procédé de mise en œuvre, la microstructure et les propriétés des matériaux. Depuis 2004, je me suis concentré sur l'incorporation de nanoparticules inorganiques dans des matrices polymères et des matériaux composites composés d'une matrice et d'un renfort fibreux. Plusieurs mots-clés reviennent régulièrement tout le long de ce mémoire. Ils sont l'ossature de mon travail :

- *mesure de la morphologie et de la dispersion effectives des nanoparticules après mélange dans une matrice.* Elles sont rarement prises en compte. En général on se contente de la taille des particules élémentaires sans tenir compte des phénomènes d'agrégation et d'agglomération durant la mise en œuvre. Les techniques d'analyse d'image peuvent apporter des informations micro et nano-scopiques pertinentes pour expliquer des comportements macroscopiques jugés au premier abord aberrants ;
- *modélisation des microstructures.* L'augmentation des moyens de calcul permet d'envisager des simulations à grande échelle par dynamique moléculaire mais elles sont encore très coûteuses. L'utilisation de la mécanique des milieux continus, à une échelle bien en-deçà des hypothèses fondatrices, est une solution alternative et pertinente du point de vue du ratio qualité/temps de calcul ;
- *comportement sous sollicitations mécaniques.* Le but final de ces nouveaux matériaux est l'allègement des structures. Il est donc essentiel de connaître et d'être capable de prévoir leurs comportements sous sollicitations afin d'alimenter correctement les concepteurs de systèmes et de produits intégrant ces matériaux. Les essais mécaniques à l'échelle macroscopique restent aujourd'hui le meilleur moyen de déterminer ces lois de comportement. A ceci s'ajoute le développement d'essais mécaniques originaux nécessaires pour étudier ces matériaux aux structures et propriétés nouvelles.

Mots clés : nanoparticule, composite, modélisation de microstructure, renforcement mécanique.

Abstract

Reinforcement of polymer and composite materials with nanoparticles

The theme of my research is the study of interactions between the manufacturing process, the microstructure and the properties of materials. Since 2004, I have focused on the incorporation of nanoparticles into polymer materials and carbon fiber reinforced composites. Several keywords summarize the backbone of my work:

- *measurement of the effective morphology and dispersion of nanoparticles after mechanical blending with a polymer matrix.* The true characteristics of filler agglomerates after mechanical blending are rarely measured. Most studies have merely concentrated on the characteristics of elementary fillers before blending, which does not take into account possible agglomeration phenomena during blending. Numeric analysis of SEM images can provide nanoscopic and microscopic efficient information useful to explain macroscopic behavior;
- *microstructure modeling.* Modeling of large microstructures with the ab-initio method is still very expensive in computation time. The use of continuum mechanics, at a scale well below the founding assumptions, is an alternative and relevant solution to optimize the time computation/result quality ratio;
- *material behavior under mechanical stress.* The ultimate goal of these new materials is lighter structures. Knowing and predicting their behavior is necessary to correctly supply the designers of manufactured products integrating these materials. Mechanical tests at macroscopic scale are always the best way to determine these behavior laws. Added to this is the development of original mechanical tests adapted to these materials with new structure and properties.

Keywords: nanoparticle, composite, microstructure modelling, mechanical reinforcement.